



UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMÁN
Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología

Estudios de Superficies de Nanoestructuras Semiconductoras

Mg. Ezequiel Tosi

UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMÁN

Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología



**“Estudios de Superficies de Nanoestructuras
Semiconductoras”**

2019



HONORABLE CONSEJO DIRECTIVO

Dra. Ana María Sfer
Ing. Sergio Daniel Saade
Ing. Hugo Daniel Anaya
Lic. María Isabel Giannini
Ing. María Florencia Nanni
Lic. Nicolás Guillermo Auvieux
Srta. Macarena Ruíz
Srta. Andrea Verónica Ortiz
Sr. Oscar A. Tapia
Sr. Armando B. Falcón
Ing. Luis Rafael Antolini

DECANO

Dr. Ing. Miguel Ángel Cabrera

VICEDECANO

Mg. Ing. Eduardo Martel

SECRETARIO ACADÉMICO

Dr. Ing. Nicolás Nieva

SECRETARIO ADMINISTRATIVO

Ing. Sergio Mohamed



UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMÁN
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y TECNOLOGÍA



SECRETARIO DE GESTIÓN Y EXTENSIÓN

Ing. Gerardo Madariaga

SECRETARIO DE BIENESTAR ESTUDIANTIL

Fabián Ayarde

DIR. DEL DEPARTAMENTO DE POSGRADO

Dra. Ing. Sonia Vrech

DIR. DEL DOCTORADO EN CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍA

Dr. Ing. Guillermo Etse

TRABAJO DE POSGRADO PARA LA OBTENCIÓN DEL
GRADO ACADÉMICO SUPERIOR DE DOCTOR EN
CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍA

**Estudios de Superficies de Nanoestructuras
Semiconductoras**

Magister Ezequiel Tosi

Carrera de Doctorado en Ciencias Exactas e Ingeniería

Dr. David Mario Comedi

Director

Miembros del Jurado

Dra. Gabriela Simonelli

Dr. Hugo Ascolani

Dr. Julio Ferrón

Comisión de Supervisión

Dra. Mónica Cecilia Tirado

Dra. Andrea Paola Rodríguez

2019

Grupo Nanoproject y Laboratorio de Física del Sólido

Departamento de Física

Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología

Universidad Nacional de Tucumán

Instituto de Física del Noroeste Argentino (UNT-CONICET)

Argentina

A Lucre,
a mi Familia
y a la Ciencia Argentina

Índice de símbolos y abreviaturas

AFM	——	Microscopía de fuerza atómica
C-AFM	——	Microscopía de fuerza atómica conductiva
CA	——	Corriente Alterna
CB	——	Banda de conducción
CC	——	Corriente Continua
CBM	——	Mínimo de la banda de conducción
CCD	——	Dispositivo de carga acoplada
DRX	——	Difracción de rayos X
EDX	——	Espectroscopía de rayos X dispersiva en energía
EL	——	Excitón libre
EELS	——	Espectroscopia por pérdida de energía de electrones
FL	——	Fotoluminiscencia
HRTEM	——	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución
LDA	——	Aproximación de densidad local
LED	——	Diodo emisor de Luz
NC	——	Nanoclúster
NH	——	Nanohilo
NP	——	Nanopartícula
R	——	Radiativo/a
NR	——	No Radiativo/a
SBB	——	Doblado de bandas superficial
SEM	——	Microscopía electrónica de barrido
TEM	——	Microscopía electrónica de transmisión
UHV	——	Ultra alto vacío
UV	——	Ultravioleta
VB	——	Banda de valencia
VBM	——	Máximo de la banda de valencia
VLS	——	Vapor-líquido-sólido
VTD	——	Deposición por transporte en fase vapor
VS	——	Vapor-sólido
XPS	——	Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X

Índice de contenidos

Índice de símbolos y abreviaturas	ii
Índice de contenidos	iii
Índice de figuras	vii
Índice de tablas	xvi
Resumen	xvii
Abstract	xxii
1. Introducción a la nanotecnología del ZnO	2
1.1. El ZnO como nano-semiconductor	3
1.2. Propiedades básicas del ZnO	7
1.2.1. Parámetros físicos básicos del ZnO	9
1.2.2. Estructura electrónica de bandas del ZnO	9
1.2.3. Propiedades ópticas del ZnO	11
1.2.4. Propiedades eléctricas del ZnO	13
1.2.5. Propiedades mecánicas del ZnO	13
1.3. Aplicaciones de ZnO en dispositivos de nanoestructuras	13
1.4. Superficies del ZnO	14
1.4.1. Posibles Modelos para las Superficies del ZnO	16
1.4.2. Implicaciones en la Química de la Superficie	19
1.5. Objetivos	19
2. Aspectos Experimentales: Técnicas de Caracterización	24
2.1. Caracterización Estructural y Morfológica	24
2.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	25
2.1.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	27
2.1.3. Difracción de rayos X (XRD)	28
2.1.4. Espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDX)	30

2.2. Caracterización Óptica	31
2.2.1. Fotoluminiscencia (FL)	31
2.3. Caracterización Superficial	34
2.3.1. Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS)	34
2.3.2. Microscopía de Fuerza Atómica Conductiva (C-AFM)	37
3. Crecimiento de NHs de ZnO sobre sustratos carbonosos y transferencia orientada en seco	44
3.1. Introducción al crecimiento de NHs de ZnO sobre sustratos carbonosos	45
3.2. Crecimiento de NHs de ZnO sobre grafito compactado en horno tipo libro	49
3.3. Crecimiento de NHs de ZnO sobre grafito compactado en horno de zona única	54
3.4. Caracterización de NHs sobre grafito compactado	57
3.5. NHs sobre fibras de carbono	60
3.6. Caracterización de NHs sobre sustratos carbonosos por difracción de rayos X	62
3.7. Transferencia de NHs de ZnO	63
3.7.1. Transferencia por goteo desde una suspensión de NHs	64
3.7.2. Transferencia “en seco” y orientada a partir de los pincelitos de NHs en fibras de carbono	66
3.8. Conclusiones	70
4. Propiedades químicas y ópticas de NHs de ZnO sobre sustratos carbonosos	73
4.1. Caracterización química por espectroscopía XPS	74
4.2. Características de la luminiscencia del óxido de zinc	80
4.2.1. Luminiscencia verde	82
4.2.2. Luminiscencia de borde	86
4.2.3. Interrelación entre la luminiscencia verde y la de borde	89
4.3. Fotoluminiscencia de NHs de ZnO crecidos sobre sustratos carbonosos .	90
4.4. Discusión	92
4.5. Conclusiones	99
5. Propiedades morfológicas y eléctricas de NHs de ZnO estudiadas por C-AFM	102
5.1. Microscopía de Fuerza Atómica Conductiva para la caracterización morfológica y eléctrica en la escala nanométrica	102
5.2. Posibles mecanismos de transporte eléctrico	104
5.2.1. Difusión	105
5.2.2. Emisión Termiónica	105

5.2.3. <i>Tunneling</i> directo y de Fowler-Nordheim	106
5.2.4. Mecanismo de Poole-Frenkel	107
5.3. Resultados Experimentales	108
5.3.1. Mapas de topografía y peculiaridades estructurales	108
5.3.2. Mapas de corriente bidimensionales	110
5.3.3. Caracterización I-V	113
5.4. Discusión	115
5.5. Conclusiones	118
6. Doblado de Bandas en ZnO(0001) estudiado por XPS	121
6.1. Doblado de Bandas en la superficie de un semiconductor	121
6.2. Detalles Experimentales	124
6.2.1. Preparación de la muestra	125
6.2.2. Dosificación <i>in situ</i> con adsorbatos electronegativos y electropositivos	125
6.3. Resultados y Discusión	127
6.4. Conclusiones	135
7. Conclusiones	137
7.1. Proyecciones	143
A. Ajuste de picos de fotoemisión por XPS	146
A.1. Formas de línea en un espectro de XPS	146
A.2. Ajuste del Nivel de Fermi y VBM	149
B. Características de las puntas y <i>cantilevers</i> utilizadas en las mediciones	
C-AFM	153
B.1. Puntas DDESP-FM	153
B.1.1. Especificaciones de la punta	153
B.1.2. Especificaciones del <i>cantilever</i>	153
B.2. Puntas HA_FM/pt	154
B.3. Puntas Aspire CT300	154
C. Diseño, construcción y caracterización del dosificador <i>in situ</i> de Mg	157
Referencias Bibliográficas	162
Producción Científica	191
C.1. Publicaciones originadas durante la realización de esta Tesis	191
C.2. Presentación de Trabajos en Congresos Nacionales e Internacionales	192
C.3. Estadía en Laboratorios Extranjeros	193

C.4. Distinciones y Premios	194
Agradecimientos	195

Índice de figuras

1.1. Nanoestructuras de ZnO. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de distintas nanoestructuras de ZnO sintetizadas por evaporación térmica de polvos sólidos [43].	6
1.2. Diagrama de la estructura hexagonal wurtzita. (a) Estructura wurtzita de un cristal ZnO. (b) Terminaciones comunes de la estructura wurtzita.	7
1.3. Fases de zinc-blenda (izquierda) y rock-salt (derecha) del ZnO. Sólo se muestra una única celda unidad por claridad.	8
1.4. Estructura de bandas del ZnO wurtzita calculada por el método LDA (a) y de pseudopotenciales corregidos de forma autoconsistente (b) [78].	10
1.5. Estructura electrónica de bandas de ZnO. Medidas experimentales a 4.2 K [50] y reglas de selección para transiciones VB-CB.	12
1.6. (a) Espectro de fotoluminiscencia de nanoflores de ZnO. (b) Espectro de electroluminiscencia de LEDs basados en nanorods de ZnO a temperatura ambiente [91].	12
1.7. Superficies de interés de la estructura cristalográfica del ZnO: Superficies Polares (0001)-Zn y (000 $\bar{1}$)-O; y Superficies No Polares (10 $\bar{1}$ 0) y (11 $\bar{2}$ 0) [57].	15
1.8. Patrones LEED (1×1) de las superficies (0001)-Zn, (000 $\bar{1}$)-O, (10 $\bar{1}$ 0) y (11 $\bar{2}$ 0) obtenidas con energías de incidencia de 70, 69, 71 y 67 eV respectivamente [57].	16
1.9. Vista superior y lateral de los modelos atómicos para las diferentes superficies de ZnO: (a) (0001), (b) (000 $\bar{1}$), (c) (10 $\bar{1}$ 0) y (d) (11 $\bar{2}$).	17
2.1. Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido equipado con un detector de rayos X “EDS” [173].	26
2.2. Esquema de un Microscopio Electrónico de Transmisión. Arriba a la derecha se muestra una grilla portamuestra [177].	28

2.3. Ley de Bragg: Los átomos o grupos de átomos en la red cristalina están representados por esferas (para simplificar el diagrama, la tercera dimensión del cristal no se representa). Las esferas se sitúan sobre planos imaginarios paralelos, perpendiculares al diagrama, separados por d . Los rayos X inciden sobre los planos a un ángulo θ . En la imagen de la izquierda, la diferencia en el camino recorrido por las ondas dispersadas por los dos planos es un múltiplo entero de la longitud de onda; por lo tanto, las ondas emergentes están en fase y se observa difracción a un ángulo θ respecto de los planos de difracción o 2θ respecto al haz incidente. A la derecha, con un ángulo de incidencia diferente, la Ley de Bragg no se cumple para esta familia de planos cristalinos; las ondas emergentes están desfasadas y no se observa difracción [180–182].	30
2.4. Sistema de medición de difracción de rayos X.	30
2.5. Esquema del sistema experimental utilizado en esta tesis para la toma de espectros de FL.	33
2.6. Esquema de un experimento XPS.	35
2.7. Diagrama del microscopio de fuerza atómica. A medida que el <i>cantilever</i> se deforma debido a su interacción con la superficie, también se desplaza la reflexión del rayo láser sobre la superficie del fotodiodo.	38
2.8. Dibujo esquemático de la configuración de un C-AFM.	40
3.1. Imágenes SEM de NHs de ZnO fabricados sobre Si precatalizado con Au. En (a) se exhibe una vista superior de la muestra, con un recuadro de mayor magnificación en donde se distingue la sección hexagonal de un NH. (b) expone un corte transversal de la muestra en (a), en donde se distingue una capa base de ZnO por debajo de los NHs, y una orientación preferencial vertical para su formación. (c) muestra el resultado de fabricación de NHs sobre un sustrato en que el recubrimiento con nanopartículas se realizó sólo en determinadas regiones (círculos de $150\ \mu\text{m}$ de diámetro). Se observa que únicamente en esas zonas hubo desarrollo de NHs, remarcando la necesidad del nanocatalizador. Los recuadros laterales exponen imágenes de mayor magnificación y el panel inferior muestra una vista en incidencia rasante (30°). Fuente: Tesis Doctoral del Dr. Gustavo Grinblat [167].	47
3.2. Ilustración esquemática de la nucleación y crecimiento de nanohilos de ZnO sobre un sustrato basado en carbono. (a) Deposición del vapor de ZnO sobre el C. (b) Oxidación del Zn y difusión del ZnO sobre la superficie. (c) Nucleación del ZnO. (d) Crecimiento orientado del núcleo de ZnO dando lugar a la formación del nanohilo.	48

3.3. Esquema del circuito de vacío y gases para el horno tipo libro.	50
3.4. Posiciones de Alta y Baja Temperatura del horno tipo libro. Se muestran las curvas de calibración de las rampas de temperatura	50
3.5. ZnO sobre polvo de grafito para distintas posiciones del crisol sustrato.	51
3.6. Imágenes SEM de los resultados al crecer nanoestructuras de ZnO sobre polvo de grafito en la primera configuración: todo el crisol en posición anterior a la termocupla derecha.	51
3.7. Imágenes SEM de los resultados al crecer nanoestructuras de ZnO sobre polvo de grafito en la segunda configuración: todo el crisol en posición posterior a la termocupla derecha.	52
3.8. Imágenes SEM de los resultados al crecer nanoestructuras de ZnO sobre polvo de grafito en la tercer configuración: todo el crisol en posición posterior a la termocupla derecha + oxidación a 720 °C durante 2 horas en atmósfera de oxígeno.	53
3.9. Imágenes SEM de los resultados al crecer nanoestructuras de ZnO sobre polvo de grafito en la cuarta configuración: centro del crisol en la posición de la termocupla derecha.	54
3.10. Recubrimiento de ZnO sobre un sustrato de grafito compactado.	54
3.11. Izquierda: Esquema del circuito de vacío y gases para el horno de zona única. Derecha: curva de calibración del perfil de temperatura del horno medida desde la posición de la termocupla central.	55
3.12. Crecimiento de nanohilos de ZnO sobre grafito compactado en el horno de zona única. Se obtuvo una laminilla extendida en todo el crisol, con un gradiente en su coloración desde el gris claro hasta el gris oscuro.	56
3.13. Resultados del crecimiento de ZnO sobre dos configuraciones distintas de grafito compactado en el crisol.	56
3.14. Imágenes SEM a cuatro aumentos diferentes de los NHs de ZnO crecidos sobre grafito compactado. Abajo se presenta el histograma de distribución de longitudes de los nanohilos de ZnO, comprendidas entre 2 y 6 μm	57
3.15. Diferencias en la orientación del crisol al crecer NHs de ZnO sobre a) Grafito compactado y b) Pastillas de grafito.	58
3.16. Arriba: Pastillas de grafito recubiertas con NHs de ZnO. Medio: Imágenes SEM tomadas con cinco magnificaciones diferentes de los NHs de ZnO crecidos sobre la pastilla de grafito. Abajo: Histograma de longitudes de los nanohilos crecidos.	59
3.17. Crecimiento de nanohilos de ZnO sobre fibras industriales de carbono dispuestas como “pincelitos” sobre el crisol de alumina. Se obtuvo crecimiento de ZnO extendido por todo el pincelito.	60

3.18. (a) Imágenes SEM a cuatro aumentos diferentes de NHs de ZnO crecidos sobre fibras de carbono en configuración de pincelito. En la imagen pequeña se muestra cómo los NHs crecen directamente a partir del sustrato de carbono sin la necesidad de cualquier tipo de catalizador metálico. (b) Distribución de orientación de los NHs de ZnO crecidos sobre las fibras de carbono.	61
3.19. Arriba: difractograma DRX de una laminilla de NHs de ZnO crecidos sobre grafito compactado, sujeta sobre una oblea de silicio (111) con pintura de plata (línea negra), comparada con el difractograma de una muestra policristalina de ZnO (línea roja discontinua). Abajo: difractograma DRX de los NHs de ZnO crecidos sobre un pincelito de fibras de carbono (línea azul).	63
3.20. Esquema del procedimiento para transferir desde una suspensión de NHs hacia un sustrato de Si.	64
3.21. Imágenes SEM de las láminas de ZnO disueltas en isoprop.	65
3.22. Imágenes SEM de la transferencia por goteo a partir de la suspensión del fondo decantado de los pincelitos de NHs de ZnO sobre fibras de carbono suspendidos en alcohol isopropílico.	65
3.23. Imágenes SEM de la transferencia por goteo a partir de la suspensión del sobrenadante de los pincelitos de NHs de ZnO sobre fibras de carbono suspendidos en alcohol isopropílico.	66
3.24. Esquema del método de transferencia por impresión en seco de los nanohilos de ZnO desde las fibras de carbono en configuración de cepillo, sobre sustratos de Si. (a) El pincelito de fibras de carbono recubierto por NHs de ZnO se comprime con una fuerza conocida (en gramos) entre dos sustratos del material deseado y a continuación se retira cuidadosamente el cepillo en la dirección de transferencia utilizando una pinza de punta invertida (b).	68
3.25. (a) Intensidad de fotoluminiscencia UV para diferentes fuerzas de compresión después de cinco y diez repeticiones del proceso de transferencia (rojo y negro respectivamente). (b) Intensidad de fotoluminiscencia UV para distinto número de repeticiones del proceso de transferencia usando ~ 100 g de fuerza de compresión.	68
3.26. Imágenes SEM de los resultados obtenidos al utilizar el método de impresión por transferencia en seco en las condiciones óptimas de compresión y número de repeticiones (100 g y 12 repeticiones). De arriba hacia abajo se muestran tres aumentos diferentes para las zonas izquierda, centro y derecha de un sustrato de silicio con los nanohilos transferidos.	69

3.27. Distribución angular de los nanohilos de ZnO transferidos al silicio mediante el método de impresión por transferencia en seco con los valores óptimos de fuerza de compresión y número de repeticiones. La flecha en la imagen SEM indica la dirección de impresión tomada como referencia de orientación 0°.	70
4.1. Espectros XPS amplios para las muestras de nanohilos de ZnO y un cristal ZnO(0001). a) Cristal ZnO(0001), b) NHs sobre fibras de carbono, c) NHs sobre grafito compactado, d) NHs transferidos sobre una oblea de Si.	75
4.2. Espectros XPS en detalle de los picos Zn2p _{3/2} y O1s. a) Cristal ZnO(0001), b) NHs sobre fibras de carbono, c) NHs sobre grafito compactado, d) NHs transferidos sobre una oblea de Si.	77
4.3. Espectros XPS en la región de la banda de valencia de las muestras de ZnO, con las posiciones del VBM y CBM con respecto del nivel de Fermi. a) Cristal ZnO(0001), b) NHs sobre fibras de carbono, c) NHs sobre grafito compactado, d) NHs transferidos sobre una oblea de Si.	78
4.4. Comparación de los espectros medido (rojo) y simulado (azul) de la muestra con NHs transferidos desde las fibras de carbono al sustrato de Si. El espectro simulado resulta de la combinación lineal de los dos espectros que se muestran en la parte inferior, correspondientes al Si limpio y al cristal ZnO(0001).	80
4.5. Espectro de fotoluminiscencia de un cristal ZnO(0001) medido en este trabajo de tesis a temperatura ambiente. Se presenta un modelo de las transiciones electrónicas que dan lugar a los picos de emisión [217, 218]	81
4.6. Niveles de energía de los centros responsables de la luminiscencia verde (GL) y la luminiscencia de borde en el esquema de bandas del ZnO (modelo de centros V _{Zn}) [231].	83
4.7. Posiciones de los niveles y transiciones electrónicas responsables de la luminiscencia verde (modelo de centros VO) a (a) altas (~ 300 K) y (b) bajas (< 50 K) temperaturas [235].	85

4.8. (a) Espectros de FL medidos a distintas temperaturas, desde 12 hasta 70 K. Las líneas cortadas indican las líneas de emisión que involucran réplicas fonónicas de los excitones libres y los excitones ligados. (b) Cambios en la forma de línea de los espectros de FL de ZnO a distintas temperaturas. La FL distintivamente angosta de las emisiones por réplicas fonónicas evoluciona en una banda de emisión sin rasgos distintivos con la emisión 1LO como máximo a medida que la temperatura aumenta. Los espectros están representados en escala logarítmica y desplazados verticalmente para mayor claridad. [242].	87
4.9. Espectros de fotoluminiscencia de NHs de ZnO crecidos sobre grafito compactado sobre el fondo del crisol (línea naranja) y en pastillas (línea verde), de los NHs en el pincelito de fibras de carbono (línea azul) y transferidos sobre Si a partir de las fibras de carbono (línea violeta), comparados con los espectros del cristal ZnO(0001) (línea roja) y de los NHs convencionales crecidos sobre Si precatalizado con Au (línea negra). El recuadro muestra los espectros de fotoluminiscencia presentados con la intensidad en escala logarítmica para una mejor apreciación de las diferencias en la intensidad de emisión ultravioleta y visible para cada muestra.	91
4.10. Relaciones de intensidad UV-verde para las distintas muestras de ZnO estudiadas por FL.	92
4.11. FL a temperatura ambiente para NHs de ZnO crecidos sobre grafito compactado (a), Si precatalizado con Au (b) y un cristal ZnO(0001) (c) para diferentes porcentajes de la potencia de excitación.	93
4.12. (a) Intensidad visible normalizada, (b) intensidad UV normalizada, (c) relación de intensidades UV-verde normalizada y (d) relación de intensidades verde-UV normalizada en función del % de intensidad del láser durante medidas de FL para NHs de ZnO sobre grafito compactado (línea naranja), NHs de ZnO sobre Si (línea negra) y un cristal ZnO(0001) (línea roja).	94
4.13. Picos de FL UV normalizados para diferentes porcentajes de la potencia de excitación, medidos en NHs de ZnO crecidos sobre (a) grafito compactado, (b) Si precatalizado con Au y (c) un cristal ZnO(0001). (d) Posición del pico de FL UV en función de la potencia del láser.	95
4.14. Picos de FL verde (a) y UV (b) normalizados y alineados en posición para NHs de ZnO sobre grafito compactado (línea naranja), sobre Si (línea negra) y un cristal ZnO(0001), con el láser al 100 % de potencia.	96

4.15. Simulación de la dinámica del fluido y la trayectoria de las partículas durante el proceso de crecimiento. (a) Orientación del crisol de alumina para las configuraciones 1 y 2. (b) Campo de velocidades del gas Ar a lo largo del crisol de alumina para ambas configuraciones. (c) Trayectoria de los átomos de Zn para cada configuración.	98
4.16. FL de NHs de ZnO crecidos sobre Si con el crisol en la Configuración 1 (izquierda) y en la Configuración 2 (derecha).	99
5.1. Muestras de NHs de ZnO sobre las que se realizaron las mediciones C-AFM. a) Nanohilos de ZnO crecidos por transporte en fase vapor y luego transferidos en seco sobre silicio. b) Nanohilos de ZnO crecidos por síntesis hidrotérmica a baja temperatura sobre sustratos de silicio precatalizados con semillas de ZnO.	109
5.2. Topografía y perfil tridimensional de los NHs transferidos sobre Si tomadas con AFM en modo de contacto intermitente (<i>tapping mode</i>). a) Conjunto de nanohilos agrupados. b) Perfil de altura para distintas direcciones transversales a los nanohilos agrupados. c) Nanohilo individual de ZnO. d) Perfil de altura a lo largo de distintas direcciones transversales al nanohilo individual	110
5.3. a) Topografía y perfil tridimensional de los NHs verticales tomadas en modo de contacto intermitente (<i>tapping mode</i>). b) Perfil de alturas medido a lo largo de las direcciones indicadas en el panel a). La pendiente en el perfil lateral de los NHs se debe a un artefacto entre la punta y el nanohilo.	111
5.4. Topografía y perfil tridimensional de los NHs verticales tomadas en modo QNM de alta resolución para eliminar las interacciones artificiales entre la punta y las nanoestructuras.	111
5.5. Topografía y mapa bidimensional de corriente de nanohilos transferidos, este último tomado en dirección hacia adelante con un voltaje de polarización de -5 V.	112
5.6. Topografía, perfil tridimensional y mapas bidimensionales de corriente en nanohilos transferidos variando el voltaje de polarización.	112
5.7. Topografía y mapas bidimensionales de corriente de nanohilos verticales tomados en dirección hacia adelante con voltajes de polarización de -5 V y -6 V.	112
5.8. Topografía y curvas corriente-voltaje en posiciones definidas sobre nanohilos individuales de ZnO horizontales (a) y verticales (b) respecto del sustratos.	114

5.9. a) Rama positiva de las curvas I-V de la cara lateral de un nanohilo horizontal recostado en el plano del sustrato (triángulos rojos) y de la cara superior de un nanohilo vertical (círculos negros). Se aprecia la diferencia significativa en los voltajes de umbral entre una muestra y la otra. b) Caracterización I-V en la rama positiva en la cara lateral de un nanohilo horizontal recostado en el plano del sustrato (triángulos rojos) y de la cara superior de un nanohilo vertical (círculos negros) linealizada en escala logarítmica. Los ajustes lineales (rectas azules) se utilizaron para determinar las alturas de la barrera Schottky y los factores de idealidad de las muestras.	115
6.1. Esquema de los niveles de energía de los electrones cerca de la superficie de un semiconductor limpio: (a) semiconductor no dopado (intrínseco); (b) desequilibrio y (c) equilibrio entre el volumen tipo-n y la superficie; (d) desequilibrio y (e) equilibrio entre el volumen tipo-p y la superficie. Figura sacada de [302].	122
6.2. (a) Detalle del pico O1s antes de comenzar la preparación del cristal, donde se aprecian las contribuciones del OH y H ₂ O atmosféricos adsorbidos. (b) Intensidades de los picos O1s y C1s durante la preparación del cristal. (c) Evolución de los picos O1s y C1s durante el calentamiento y posterior <i>sputtering</i> del cristal ZnO(0001).	126
6.3. Espectros de la banda de valencia (energías negativas) y espectros de corte a baja energía (energías positivas) de la superficie limpia (roja) y cubierta con Sn (verde) y TCNQ (azul). Los espectros de banda de valencia se muestran representados en función de la energía de ligadura (energía cinética menos energía de los fotones incidentes), y los espectros de los electrones de baja energía se presentan en función de la energía cinética menos eV_{pol} , donde V_{pol} es el potencial negativo utilizado para polarizar la muestra durante la medición. Las barras verticales indican los niveles VBM, CBM y de vacío (ver texto).	127
6.4. Espectros XPS de los niveles internos Zn3d, O1s y Zn2p de la superficie limpia (rojo), y cubiertos con Sn (verde) y TCNQ (azul).	130
6.5. Corrimientos del VBM y picos de fotoemisión de niveles internos representados en función del recubrimiento de la superficie con los distintos adsorbatos.	131
6.6. Zn2p _{3/2} , O1s, y Zn3d más los espectros de la banda de valencia de la superficie limpia (línea roja) y después de la exposición a condiciones atmosféricas durante 1 minuto (línea negra).	133

6.7. Zn2p _{3/2} , O1s, y Zn3d más los espectros de la banda de valencia de la superficie limpia (línea roja) y después del bombardeo con iones Ar ⁺ de 1 keV (alrededor de 10 nA/cm ²) durante 7 minutos (línea negra).	134
B.1. Esquema y características de la punta DDESP utilizada en los experimentos C-AFM.	154
B.2. Esquema y características del <i>cantilever</i> de la punta DDESP utilizada en los experimentos C-AFM.	154
B.3. Esquema y características de la punta y <i>cantilever</i> HA_FM utilizada en los experimentos C-AFM.	155
B.4. Esquema de la punta y <i>cantilever</i> QNM utilizada para tomar imágenes de topografía de alta resolución.	155
B.5. Características de la punta y <i>cantilever</i> QNM utilizada para tomar imágenes de topografía de alta resolución.	156
C.1. Esquema del dosificador <i>in situ</i> de Mg. a) Brida para conectar el dosificador dentro de la cámara de preparación de muestras. b) Alambres de cobre que conectan el filamento de molibdeno con los bornes de alimentación. c) Barra de Mg enrollada por un filamento de molibdeno. d) Cilindro de cobre para protección del dosificador. e) Apertura de dosificación. f) Dosificador ensamblado. g) Pantalla cilíndrica protectora para minimizar la contaminación de la cámara de preparación de muestras. h) Ventana de vidrio.	157
C.2. Camino libre medio inelástico para fotoelectrones provenientes del Zn2p ($KE = 465.1$ eV y que atraviesan una capa de Mg calculado con el software <i>imfpwin</i> del National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD [322].	159
C.3. Intensidad de los picos Zn2p en rojo, O1s en verde y Mg1s en negro, junto con el valor del espesor de Mg (línea azul) en función del tiempo de dosado con Mg.	160

Índice de tablas

1.1. Propiedades físicas básicas del ZnO a temperatura ambiente.	9
5.1. Resultados de los análisis de las curvas I-V para las caras lateral y superior de los NHs de ZnO.	117

Resumen

Los nanohilos semiconductores son materiales básicos para el desarrollo de una nueva electrónica flexible donde pueden funcionar como elementos activos o como conectores, dando origen a dispositivos versátiles desde el régimen nanométrico hasta la escala macroscópica. Prácticamente todas sus aplicaciones dependen sensiblemente de la capacidad de controlar la síntesis de las nanoestructuras y sus propiedades electrónicas y ópticas. En este contexto, debido a su pequeño volumen y alta área de superficie específica, el estado de la superficie juega un rol preponderante, y para controlarla es muy importante conocer sus propiedades características, y su modificación ante procesos de adsorción, desorción, y otras modificaciones, sean estructurales o de composición química. Es bien sabido, además, que las propiedades eléctricas en los semiconductores, en particular, dependen de la superficie. Resulta entonces fundamental comprender y controlar las propiedades de las superficies que conforman una nanoestructura de semiconductores.

En este Trabajo de Tesis, se propuso como objetivo el generar conocimiento relevante a la comprensión de fenómenos fisicoquímicos que afectan procesos superficiales en nanoestructuras de semiconductores de importancia para la determinación de sus propiedades electrónicas. En particular, se planteó estudiar los estados electrónicos de superficie en nanohilos de ZnO, a través de métodos analíticos fisicoquímicos sensibles a la superficie.

Para esto, se dedicó la primera parte del trabajo a la exploración de métodos de preparación de muestras de NHs adecuadas para dichos experimentos. Se estudió el crecimiento de NHs de ZnO sobre grafito compactado en un horno tubular tipo libro con dos zonas de calentamiento, por el método de transporte en fase vapor bajo flujo de gases Ar y O₂. Allí se perfeccionaron los parámetros para el crecimiento y cosecha de laminillas de NHs. Posteriormente se optimizó el crecimiento en un horno tubular de zona única, obteniéndose una lámina autosostenida de alta densidad de NHs sin orientación preferencial, con ~ 60 nm de diámetro medio y longitudes entre 2 y 6 μ m. Luego, se utilizaron arreglos de fibras de carbón como sustratos de crecimiento, obteniéndose NHs de ~ 40 nm de diámetro y ~ 700 nm de longitud medios alrededor de toda la circunferencia de las fibras más expuestas y de las fibras subyacentes. Todos los NHs crecieron orientados respecto a la dirección radial en ángulos de alrededor

$\pm 30^\circ$ y directamente sobre la superficie de las fibras de carbono. Los NHs crecidos sobre sustratos carbonosos se estudiaron por difracción de rayos X, obteniéndose para la laminilla de NHs un difractograma que concuerda bien con el de un estándar policristalino de ZnO, y para los NHs sobre fibras de carbono evidencia de orientación preferencial, asociada al hecho de que los NHs en este caso se alinean preferentemente en las direcciones -30° y $+30^\circ$.

Finalmente, se exploraron dos métodos distintos para la transferencia de NHs desde el sustrato de crecimiento hacia otros sustratos de interés. Primero se implementó y caracterizó un método de transferencia por goteo, a partir de una suspensión de alta densidad de NHs en alcohol isopropílico que se depositó sobre sustratos de Si, fijándose los NHs luego de la evaporación del solvente, con el que se obtuvieron resultados satisfactorios con alta densidad de NHs transferidos, pero sin control de la orientación de los mismos. Luego, se desarrolló un mecanismo de impresión “en seco”, a partir de los NHs en fibras de carbono, que permitió la transferencia controlada y semi-orientada de NHs sobre sustratos de Si. Este significó un avance de gran importancia puesto que permitió disponer de un sistema de NHs individuales con sus caras laterales expuestas para el ensayo de distintas técnicas de exploración superficial.

Con espectroscopía de fotoelectrones excitados por rayos X (XPS) se estudió la composición química y las características principales de la región de la banda de valencia cercana al nivel de Fermi en la región superficial para NHs de ZnO sobre grafito compactado, sobre fibras de carbono y transferidos en seco sobre Si, además de un cristal ZnO(0001) (es decir, la cara polar del Zn) que se tomó como referencia. En las primeras dos muestras se determinó el máximo de la banda de valencia en $\sim 3\text{ eV}$, lo que permitió ubicar el mínimo de la banda de conducción a $\sim 0.3 - 0.4\text{ eV}$ arriba del nivel de Fermi, en concordancia con la naturaleza del ZnO como semiconductor tipo-n. En los NHs transferidos sobre Si, se observó un espectro de fotoelectrones correspondiente a una combinación de los espectros XPS de Si limpio y el cristal ZnO(0001), consistente con tan sólo un 5 % del área analizada cubierta con NHs, en concordancia con observaciones por microscopía electrónica de barrido de la misma muestra. Las medidas de XPS arrojaron espectros similares para todas las configuraciones de NHs estudiadas dentro de las incertezas experimentales.

Se estudió la fotoluminiscencia (FL) a temperatura ambiente de los NHs de ZnO crecidos sobre grafito compactado (sobre el fondo del crisol y en pastillas), sobre fibras de carbono, y se las comparó con la FL del cristal ZnO(0001) y de NHs convencionales crecidos sobre Si precatalizado con Au. En los NHs sobre sustratos carbonosos se midió una altísima intensidad de emisión ultravioleta, acompañada por una muy baja intensidad de emisión visible, en contraste con lo que ocurre con los NHs crecidos sobre Si. Se encontró que la emisión UV es casi 85 veces mayor que la emisión verde para la laminilla de NHs sobre grafito compactado en el fondo del crisol, lo que lleva a una

relación de intensidades de hasta $\sim 10^3$ veces más grande que la obtenida para NHs de ZnO crecidos sobre Si por el método de transporte en fase vapor convencional. Se estudió la dependencia de la FL de los NHs sobre grafito compactado en el fondo del crisol, con la potencia de excitación del láser, comparando con los resultados obtenidos en NHs crecidos sobre Si y en el cristal ZnO(0001), y se encontró dependencia de la intensidad de la FL con la potencia del láser aproximadamente lineal para la emisión visible y súper-lineal para la emisión de borde de banda. Contrario a lo esperado, se midió que la evolución de la intensidad de la FL en el UV para los NHs de ZnO sobre grafito compactado con la potencia del láser sigue el mismo comportamiento que para las otras muestras estudiadas, lo que indicaría un mecanismo de generación de la luminiscencia UV similar para las diferentes muestras, a pesar de la gran diferencia de intensidades. Sin embargo, se observó que la posición del pico de FL en el UV se corre hacia el rojo en el caso de los NHs sobre grafito compactado, efecto que no se observa en ninguna de las otras muestras estudiadas. Al comparar la forma de los picos de emisión se encontró que, mientras los picos de emisión UV se superponen sin diferencias apreciables en la forma, el pico de emisión verde de los NHs de ZnO sobre grafito compactado presenta marcadas diferencias, lo que condujo a pensar en la existencia de mecanismos de emisión verde que se hayan suprimidos en los NHs crecidos sobre grafito compactado, debido a las diferencias durante el proceso de crecimiento descrito. Se propone que los NHs crecidos sobre grafito compactado dentro del crisol poseen una densidad de defectos mucho menor que las otras muestras, tanto de centros luminiscentes como centros de recombinación no radiativos, dando origen a la alta emisión en el UV.

Se simularon la dinámica de los gases transportadores y la trayectoria de los átomos de Zn dentro del horno tubular variando la orientación del crisol porta-sustratos y la posición del sustrato durante el crecimiento de los nanohilos por transporte de vapor, y se encontró que las partículas de Zn viajan hasta 10 veces más lento sobre el sustrato de crecimiento cuando el crisol se encuentra con su abertura hacia arriba (como la utilizada para crecer NHs sobre grafito compactado), respecto de la posición hacia abajo (utilizada para crecer NHs sobre pastillas de grafito). De esta manera, los átomos de Zn que contribuyen al crecimiento de los NHs en la primer configuración llegan con menor velocidad y se acomodan en sus correspondientes posiciones en la red cristalina de forma ordenada, dando lugar a NHs con una densidad superficial de defectos mucho más baja que la obtenida para la segunda configuración. Por lo tanto, se reduce la densidad de defectos superficiales que actúan como centros luminiscentes en el visible, así como aquellos que actúan como centros de recombinación no radiativa. Como resultado combinado de esto, la emisión en el visible se reduce y la intensidad de emisión UV debida a recombinaciones excitónicas aumenta considerablemente.

Con microscopía C-AFM se analizó la topografía y el perfil tridimensional de NHs

de ZnO transferidos sobre Si y NHs de ZnO crecidos por síntesis hidrotérmica a baja temperatura sobre sustratos de Si. De esta forma fue posible acceder a información proveniente de las caras laterales ($10\bar{1}0$) y puntas (0001) de los NHs por separado. Con esta técnica no sólo fue posible estudiar conjuntos de nanohilos agrupados sino también analizar nanohilos individuales. Los perfiles de altura en los NHs transferidos presentan un escalón abrupto en la posición de los mismos, con una altura promedio entre 40 y 80 nm, mientras que en los NHs verticales se obtiene un perfil en pendiente debido a artefactos entre la punta del AFM y el lateral del nanohilo mientras ésta sube. Utilizando un tipo especial de punta cónica súper fina y el modo de operación de alta resolución QNM, se pudo observar el perfil topográfico de estos NHs, eliminándose los artefactos de interacción punta-muestra. Además de la topografía, se midieron con C-AFM mapas bidimensionales de corriente eléctrica para los NHs recostados y para los NHs verticales respecto del plano del sustrato. Se caracterizó el comportamiento I-V en NHs individuales horizontales y verticales. En los NHs horizontales se obtuvieron curvas tipo diodo con un voltaje de umbral ~ -0.2 V. Los mismos resultados se obtuvieron en las curvas I-V sobre la cara (0001) de los NHs verticales, pero con un voltaje umbral entre -1 V y -3 V. Se calcularon las densidades de corriente y se realizó el análisis de las características I-V en términos de la formación de una barrera Schottky entre la punta del AFM y las superficies de los NHs, obteniéndose resultados que están en aceptable acuerdo con los reportados en la bibliografía.

Se utilizó XPS para estudiar el doblado de bandas en la superficie limpia del cristal ZnO(0001) en condiciones de ultra alto vacío, y los cambios que se producen durante la adsorción de especies electropositivas (Sn y Mg) y electronegativas (Se y TCNQ). Se registraron los cambios durante las adsorciones de todos los niveles internos accesibles en el experimento, así como también los niveles de la banda de valencia. Esto permitió determinar que el doblado de las bandas afectó de la misma manera a los niveles localizados y extendidos, así como a los niveles internos de los átomos de O y Zn. Se encontró que la adsorción de especies electronegativas, que cargan la superficie negativamente con respecto al volumen, produce siempre doblado de bandas hacia arriba, y la de las especies electropositivas, que cargan la superficie positivamente, produce siempre doblado de bandas hacia abajo. Con respecto a la magnitud del doblado, se encontró que, mientras los doblados de bandas hacia abajo siempre estuvieron cerca del límite dado por las distancias (en el volumen) del máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción al nivel de Fermi, los doblados de bandas hacia arriba fueron siempre mucho más pequeños. Esto se explicó en términos del llenado incompleto del nivel aceptor del adsorbato, que actúa como un regulador que fija el doblado de bandas en un cierto valor. Aunque se utilizaron tasas de adsorción muy bajas, para ningún adsorbato fue posible observar el desarrollo gradual del doblado de banda; esto significa que la banda doblada se forma con una densidad muy pequeña

de adsorbatos, y satura muy rápidamente. Finalmente se analizaron los doblados de bandas en otros dos casos de interés: cuando la superficie de ZnO(0001) está expuesta a condiciones atmosféricas y cuando se ve alterada por el bombardeo con iones Ar^+ . En ambos casos las modificaciones de la superficie produjeron un doblado de bandas hacia abajo. El desplazamiento descendente en el caso del bombardeo con Ar^+ se atribuyó al *sputtering* preferencial de los átomos de O; esto produce una ligera metalización de la región superficial (por enriquecimiento con Zn) y, por lo tanto, condiciones similares a las obtenidas al adsorber Sn o Mg. El caso de la modificación por exposición a condiciones atmosféricas se puede explicar teniendo en cuenta la baja reactividad de la superficie ZnO(0001) (terminada en Zn) con los adsorbatos más electronegativos (O_2 y OH) y el efecto dominante de contaminación asociada al C.

Palabras clave: NANOHILOS DE ZNO, CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN, ESTUDIOS DE SUPERFICIE

Abstract

Semiconductor nanowires (NWs) are basic materials for the development of new flexible electronics where they can function as active elements or as connectors, giving rise to versatile devices from the nanometric regime to the macroscopic scale. Practically all their applications depend significantly on the ability to control the synthesis and electronic and optical properties of these nanostructures. In this context, due to their small volume and high specific surface area, the state of the surface plays a preponderant role, and it is very important to know characteristic properties of the surfaces, and how they change under processes of adsorption, desorption, and other modifications, be they structural or chemical. It is well known, moreover, that the electrical properties in semiconductors are particularly dependent on the surface. It is then essential to understand and control the properties of the surfaces that make up a semiconductor nanostructure.

The aim of this Thesis Work was to generate knowledge relevant to the understanding of physicochemical phenomena affecting surface processes in semiconductor nanostructures of importance for the determination of their electronic properties. In particular, it was proposed to study the electronic surface states in ZnO nanowires, through physicochemical analytical methods sensitive to the surface.

In a first stage, efforts were dedicated to prepare ZnO nanowire samples suitable for this kind of experiments. The growth of NWs of ZnO on compacted graphite was studied in a boat-type tubular furnace with two heating zones, by the vapor phase transport method under the flow of Ar and O₂. In this stage, the growth parameters and NW harvest technique were optimized. Subsequently, NW growth was studied in a single-zone tubular furnace, obtaining a self-sustained sheet of high density of randomly-oriented NWs, with ~ 60 nm of average diameter and lengths between 2 and 6 μ m. Then, arrays of carbon fibers were used as growth substrates, obtaining NWs of ~ 40 nm in diameter and ~ 700 nm in length around the entire circumference of the most exposed fibers and some of the underlying fibers. These NWs grew oriented with respect to the radial direction at angles of about $\pm 30^\circ$ and directly on the carbon fiber surface. The NWs grown on carbonaceous substrates were studied by X-ray diffraction. For the NW sheet the observed diffraction pattern agreed well with that for a polycrystalline ZnO standard, and for the NWs on carbon fibers evidence of

preferential orientation, associated with the fact that NWs are strongly aligned in the -30° and $+30^\circ$ directions, was observed.

Finally, two different methods for the transfer of NWs from the growth substrate to other substrates of interest were studied. First, a drop cast method was implemented and characterized, from a suspension of high NW density in isopropyl alcohol that was deposited on Si substrates. The NWs remained fixed on the substrates after evaporation of the solvent, and high density of NWs could be transferred, however with no proper NW orientation control. Then, a “dry” transfer mechanism from the NWs on carbon fibers was developed, which allowed controlled and semi-oriented transfer of NWs on Si substrates. This fact represents an important breakthrough since it allowed setting up a system of individual NWs with their lateral faces exposed for different surface exploration techniques.

With X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the surface chemical composition and the valence band near the Fermi level for ZnO NWs on compacted graphite, on carbon fibers and transferred on Si, as well as for a (0001) oriented ZnO crystal, were studied. In the first two samples the valence band maximum was determined to be $\sim 3\text{ eV}$, which allowed to estimate the conduction band minimum at $\sim 0.3 - 0.4\text{ eV}$ above the Fermi level, in agreement with the n-type nature of ZnO. For the NWs transferred on Si sample, a photoelectron spectrum corresponding to a combination of the XPS spectra from clean Si and from ZnO was obtained. 5% of NW coverage on Si was deduced, which agrees well with observations by scanning electron microscopy.

The room temperature photoluminescence (PL) for ZnO NWs grown on compacted graphite (on both the bottom of the crucible and in pellets), and for NWs on carbon fibers, were compared with PL for a ZnO(0001) crystal and for conventional NWs grown on Si substrates precatalyzed with Au. In the NWs on carbonaceous substrates, a very high intensity of ultraviolet emission and a very low intensity of visible emission were measured, in contrast to what happens with the NWs grown on Si. It was found that the UV emission is almost 85 times greater than the green emission for the NW sheet on compacted graphite at the bottom of the crucible, which leads to a ratio of intensities up to $\sim 10^3$ times larger than that obtained for ZnO NWs grown on Si by the conventional vapor phase transport method. The excitation power dependence of the PL from NWs on compacted graphite at the bottom of the crucible was compared with the results obtained for NWs grown on Si and for the ZnO(0001) crystal. The PL intensity dependence on excitation power was found to be approximately linear for the visible band and super-linear for the UV emission. Contrary to what was expected, the UV PL for ZnO NWs on compacted graphite followed the same dependence on excitation power as for the other samples studied, indicating a similar UV luminescence generation mechanism for the different samples, despite the large difference in intensities. However, the position of the UV PL peak was found to redshift with increasing excitation power

in the case of NWs on compacted graphite, an effect that was not observed for any of the other samples studied. A comparison showed that while the UV emission peaks for different samples overlap without appreciable differences in shape, the weak green emission band from ZnO NWs on compacted graphite presents significant differences. From this results, it is suggested that observed differences stem from differences in the NW growth process. It is proposed that the NWs grown on compacted graphite inside the substrate holder crucible have a much lower density of defects than the other samples, both of luminescent type and nonradiative recombination centers, giving rise to the high emission in the UV.

The dynamics of transport gases and the trajectory of the Zn vapor atoms within the tubular furnace during vapor transport NW growth were simulated for two different crucible orientations and substrate positions. The Zn vapor atoms were found to travel up to 10 times slower on the growth substrate when the crucible is in its upside up position (as used to grow NWs on compacted graphite), with respect to the upside down position (used to grow NWs on graphite pellets and Au-catalyzed Si substrates). In this way, Zn atoms contributing to NW growth in the first configuration arrive at a lower speed and hence settle into their corresponding positions in the crystal lattice in an ordered manner, giving rise to NWs with a much lower density of defects than obtained for the second configuration. Therefore, the density of surface defects that act as luminescent centers in the visible is reduced, as well as of those acting as non-radiative recombination centers. As a combined result, the emission in the visible is reduced and the intensity of UV emission due to excitonic recombinations increases considerably.

With C-AFM microscopy, the topography and three-dimensional profile of ZnO NWs transferred on Si and ZnO NWs grown by hydrothermal synthesis at low temperature on Si substrates were analyzed. In this way it was possible to access information from the NW lateral faces ($10\bar{1}0$) and NWs tips (0001) separately. With this technique it was not only possible to study groups of nanowires but also to analyze individual nanowires. The height profiles in the transferred NWs present an abrupt step in the position of the same, with an average height between 40 and 80 nm, while for the vertical NWs a slope profile is obtained due to artifacts produced as the AFM tip slides on the side of the nanowire as it rises. Using a special type of super fine conical tip and the high resolution QNM operation mode, the correct topographic profile of these NWs was measured, eliminating the artifacts of tip-sample interaction. In addition to topography, two-dimensional electrical current maps for both horizontal and vertical NWs with respect to the plane of the substrate were measured with C-AFM. Finally, the I-V behavior was characterized in individual horizontal and vertical NWs. In the horizontal NWs, diode characteristics were obtained with a threshold voltage of ~ -0.2 V. The same results were obtained for the IV curves on the (0001) surface

of vertical NWs, but with a threshold voltage between -1 V and -3 V. The current densities were calculated and the analysis of the IV characteristics was carried out in terms of the formation of a Schottky barrier between the AFM probe and the NW surfaces.

XPS was used to study the surface band bending on the clean ZnO(0001) crystal surface under ultra high vacuum conditions, and changes that occur during the adsorption of electropositive (Sn and Mg) and electronegative (Se and TCNQ) species. Changes of all internal levels accessible in the experiment, as well as of the valence band were recorded during the adsorption. This allowed to determine that the band bending affected in the same way the localized and extended levels, as well as the core levels of Zn and O atoms. It was found that the adsorption of electronegative species, which charge the surface negatively with respect to the bulk, always produces upward band bending, and that of the electropositive species, which positively charge the surface, always produces downward band bending. With respect to the magnitude of the bending, it was found that, while the downward band bendings were always close to the limit given by the distances (in energy) between the VBM or the CBM and the Fermi level in the bulk, the upward band bendings were always much smaller. This was explained in terms of the incomplete filling of the acceptor level of the adsorbate, which acts as a regulator that pins the band bending at a certain value. Although very low adsorption rates were used, it was never possible to observe the gradual development of band bendings; this means that the bending is immediately formed with a very small density of adsorbates, and saturates very rapidly. Finally, band bendings were analyzed in two other cases of interest: when the ZnO(0001) surface is exposed to atmospheric conditions and when it is altered by Ar^+ bombardment. In both cases, the modifications of the surface produced downward band bending. The downward displacement in the case of Ar^+ bombardment was attributed to preferential sputtering of O atoms; this produces a slight metallization of the surface region (by enrichment with Zn) and, therefore, conditions similar to those obtained by adsorbing Sn or Mg. The modification by exposure to atmospheric conditions can be explained by taking into account the low reactivity of the ZnO (0001) (Zn terminated surface) with the more electronegative adsorbates (O_2 and OH) and the dominant effect of contamination associated with C.

Keywords: ZNO NANOWIRES, GROWTH AND CHARACTERIZATION, SURFACE STUDIES

The background of the slide is a scanning electron micrograph (SEM) showing a dense network of ZnO nanowires. These nanowires are thin, elongated, and randomly oriented, creating a complex web-like pattern. The image is in grayscale, with the nanowires appearing as light gray lines against a darker background. The top and bottom edges of the slide feature a decorative geometric pattern consisting of overlapping triangles in various shades of gray.

CAPÍTULO 1

Introducción a la nanotecnología del ZnO

Capítulo 1

Introducción a la nanotecnología del ZnO

“Los científicos nos hemos convertido en los portadores de la antorcha del descubrimiento en nuestra búsqueda del conocimiento.”

— Stephen Hawking

La nanociencia consiste en el estudio de la materia estructurada en tamaños de 1 nm (10^{-9} m) a algunos cientos de nm. Puede decirse que las nociones de nanociencia y nanotecnología fueron introducidas por primera vez por el físico estadounidense Richard Feynman a finales de los años 1950 [1]¹, pero no fue hasta décadas más tarde que con la invención y uso relativamente masivo de las microscopías electrónicas, de efecto túnel, de fuerza atómica, además de la optimización de técnicas de fabricación tanto físicas como químicas, y el vislumbramiento de aplicaciones factibles, novedosas y con características interesantes, que el desarrollo de estos conceptos fue tomando forma. Gracias a estos avances tecnológicos que permitieron, entre otras cosas, contar con nuevos métodos y equipos de fabricación y nuevos sistemas de medición y manipulación de la materia, es que últimamente la nanotecnología está alcanzando un nivel sin precedentes. Se trata de una carrera que parece no tener final a la vista: la de miniaturizar los materiales y dispositivos a escalas micrométricas o nanométricas, obteniéndose nuevas e interesantes combinaciones de propiedades físicas y químicas. La nanotecnología ha desarrollado un puente entre todos los campos de la Ciencia y la Tecnología. Los materiales y las estructuras de baja dimensionalidad tienen propiedades inéditas que les permiten jugar un papel crucial en el rápido progreso de los campos de la ciencia. En el presente, la nanociencia y nanotecnología se encuentran en pleno

¹*I don't know how to do this on a small scale in a practical way, but I do know what computing machines are very large; they fill rooms. Why can't we make them very small, make them of little wires, little elements, and by little, I mean little...*

crecimiento, con aplicaciones en medicina, electrónica e informática, sector energético, construcción, agricultura, cosmética, etc., funcionando de puente entre múltiples campos y disciplinas. Indudablemente, una de las principales áreas de investigación y desarrollo son las nanoestructuras de semiconductores, que desde hace ya algunas décadas se producen a nivel industrial conformando dispositivos con tamaños característicos por debajo de los 100 nm, pero que todavía significan un campo abierto con muchos desafíos por resolver.

1.1. El ZnO como nano-semiconductor

Los semiconductores constituyen en la actualidad la base de la electrónica moderna (transistores, circuitos integrados, celdas solares, diodos emisores de luz, puntos cuánticos, etc.). El primer transistor fue construido en base a Ge en 1947 con un tamaño de unos pocos centímetros [2]. Sin embargo, años después, el Si, de mayor abundancia en la naturaleza, con mayor energía de banda prohibida (*gap*) y por lo tanto mayor resistividad intrínseca y punto de fusión 500°C superior (admitiendo procesos de alta temperatura) y de fácil oxidación (permitiendo evitar fugas eléctricas a través de superficies), se impuso como el semiconductor mayormente empleado [3]. El Si se estructura en el presente hasta por debajo de 20 nm a escala industrial y domina el mercado comercial. Otro semiconductor de gran importancia es el GaAs [4], de banda prohibida directa (en el caso del Si es indirecta), y con mayor movilidad de portadores. Por estos motivos, este material es preferido para la producción de dispositivos optoelectrónicos y de alta velocidad, como por ejemplo diodos láser y circuitos integrados de alta velocidad.

Sin embargo, ni el Si ni el GaAs (con anchos de banda en el infrarrojo) son semiconductores con propiedades físicas apropiadas para aplicaciones en electrónica transparente, de alta temperatura, alta potencia, o fotoemisión en el rango UV-azul (rango óptimo de frecuencias para generar luz visible de cualquier color). En este contexto, en la última década, el interés global por la investigación de semiconductores de banda ancha se ha centrado significativamente en el óxido de zinc (ZnO) debido a sus excelentes propiedades como material semiconductor. La alta movilidad de electrones, la alta conductividad térmica, la buena transparencia, la banda ancha y directa (3.37 eV), la gran energía de enlace del excitón y la facilidad de crecimiento en forma de nanoestructuras por muchos métodos diferentes hacen que el ZnO sea adecuado para una amplia gama de usos en optoelectrónica, electrónica transparente, aplicaciones en láseres y detección [5–8]. En la última década, el número de publicaciones sobre ZnO ha aumentado rápidamente y en 2007 el ZnO se convirtió en el segundo semiconductor más popular después del Si, y su popularidad sigue aumentando con el tiempo [9].

La obtención de dopaje de tipo-p controlable, confiable, reproducible y de alta con-

ductividad en ZnO ha demostrado ser una tarea muy difícil [3, 7, 10, 11], debido a las bajas energías de formación para defectos del donador intrínseco como intersticiales de zinc (Zni) y vacantes de oxígeno (VO) que pueden compensar a los aceptores. La eficiencia de los diodos emisores de luz (LED por su sigla en inglés *Light Emitting Diodes*) puede verse limitada por las bajas concentraciones de portadores y movilidad de huecos, por lo que las excelentes propiedades del ZnO podrían aprovecharse mejor mediante la construcción de heterojunturas con otros semiconductores. Por lo tanto, el crecimiento de ZnO de tipo-n sobre otros materiales de tipo-p podría proporcionar una forma alternativa de realizar heterojunturas p-n basadas en ZnO. Se han conseguido varias heterojunturas de películas delgadas de ZnO utilizando diversos materiales de tipo-p, como GaN, AlGaIn, Si, CdTe, GaAs y diamante [12–17]. El p-GaN es el mejor entre los candidatos para desarrollar LEDs basados en heterojunturas con n-ZnO porque tiene muchas ventajas sobre otros materiales de tipo-p. Tanto ZnO como GaN tienen la misma estructura de cristal de wurtzita, casi los parámetros de red con una diferencia de tan sólo 1.8 %, y tienen casi el mismo ancho de banda de 3.37 eV y 3.4 eV, respectivamente, a temperatura ambiente.

También hay informes sobre la fabricación de estructuras para dispositivos más complejos que el LED de heteroestructura única plana. Para crearlos, se introdujeron algunas capas aislantes o no dopadas entre nanorods de n-ZnO y p-GaN, cambiando así los espectros de emisión en comparación con los de LEDs simples n-ZnO/p-GaN [18–23].

Los LEDs n-ZnO/p-GaN tienen un gran potencial para ser un posible candidato como fuentes de luz blanca, ya que emiten en todo el espectro visible sin necesidad de conversión de la luz. Existe una gran variedad de resultados que se han publicado en la literatura sobre espectros de emisión e investigaciones en LEDs basados en heterojunturas de nanoestructuras de ZnO y películas delgadas de p-GaN. Los LEDs basados en nanohilos (NHs) y nanotubos de ZnO son más interesantes ya que tienen el potencial de mejorar la extracción de luz [24].

Al día de hoy, el mundo todavía está tratando de reemplazar las lámparas de alto consumo de energía con LEDs, y de esta manera disminuir el consumo de energía en alrededor 20 %. Según un reciente análisis realizado por el Departamento de Energía de los Estados Unidos, el ahorro de energía acumulado estimado para el período 2010-2030 por reemplazar la iluminación con LEDs es de \$120 mil millones de dólares a los precios de energía actuales, y también reducirá la emisión de carbono en el medio ambiente en 246 millones de toneladas métricas [25].

Sin embargo, el GaN sigue liderando los LEDs comerciales en el mercado, aunque el ZnO tiene mucho potencial para competir y sobrepasar a los LEDs basados en el GaN. No obstante, el problema es entender y controlar el origen de las emisiones visibles, que aún después de décadas de investigaciones es un tema controversial.

Si bien el ZnO y el GaN poseen propiedades muy semejantes que los hace compatibles para combinarlos en heteroestructuras [7], cabe destacar que el ZnO presenta algunas importantes ventajas respecto del GaN. La movilidad de arrastre de portadores satura a valores mayores a campos más altos para ZnO (lo cual lo hace atractivo para dispositivos de alta frecuencia) [26], y su energía de ligadura excitónica es de ~ 60 meV (la mayor entre semiconductores II-VI y III-V), mientras que la de GaN es de ~ 25 meV, lo cual le confiere al primero una mayor eficiencia de recombinación radiativa [8]. Es así que, para ZnO se ha conseguido emisión excitónica estimulada hasta temperaturas de casi 300°C [27, 28]. Además, la tecnología y materia prima para el crecimiento de ZnO son mucho más económicas, ya que puede fabricarse relativamente a bajas temperaturas y sobre sustratos de bajo costo (como por ejemplo, vidrio) [7, 29]. Otras características distinguidas de este material, son su alto coeficiente piezoeléctrico ($e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$; entre los mayores de todos los semiconductores), elevadas conductividad térmica ($0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 10 % mayor que la de GaN) y resistencias mecánicas (módulo de cizalladura de 45.5 GPa , comparada con 32.6 GPa para GaN) y a la radiación (hasta 2 MeV ; 1.2×10^{17} electrones/ cm^2), entre otras cualidades [7, 8, 30].

En lo que refiere a nanoestructuras de ZnO, se han reportado diversos tipos de morfologías en la literatura a lo largo de los últimos años, algunas de las cuales se exhiben en la Figura 1.1, en donde se observan nano-objetos en forma de hilos, tubos, cintas, hélices, peines, tetrápodos, entre otros. Se destaca, sin embargo, que la facilidad con la que pueden fabricarse múltiples nanoestructuras de ZnO refleja la complejidad de los mecanismos de crecimiento asociados.

Trabajar en la nanoescala implica no sólo miniaturizar en volumen, sino también lograr un gran aumento en la relación superficie/volumen, con lo cual se incrementa drásticamente la sensibilidad en aplicaciones de detección, así como también se maximiza la absorción de luz para igual cantidad de material (promoviendo un mejor aprovechamiento de la energía lumínica incidente). Numerosos dispositivos optoelectrónicos se han demostrado en base a nanoestructuras de ZnO, como ser celdas solares [31], LEDs [32], nano-láseres [33], transistores de efecto de campo [34], sensores biológicos y de gases [35, 36], fotodetectores [37], nano-generadores eléctricos [38], y también aplicaciones en fotocatalisis [39]. No obstante, potencialmente, estos dispositivos pueden ser ampliamente mejorados, para lo cual ciertos obstáculos deben ser superados. Entre estos, podemos citar la ya mencionada dificultad de obtener dopaje tipo p [11], lo cual imposibilita, entre otras cosas, alcanzar la alta eficiencia cuántica externa $\sim 70\%$ que puede conseguirse en LEDs de tecnología basada en GaN [40].

Respecto del régimen cuántico, éste se alcanza cuando las dimensiones del semiconductor son del orden o menores al radio de Bohr del excitón ($r_B \sim 2 \text{ nm}$ para ZnO) [41, 42]. Restringir el tamaño que puede ocupar el excitón, por dar lugar a un aumento en la energía del ancho de banda (principio de incertidumbre de Heisenberg),

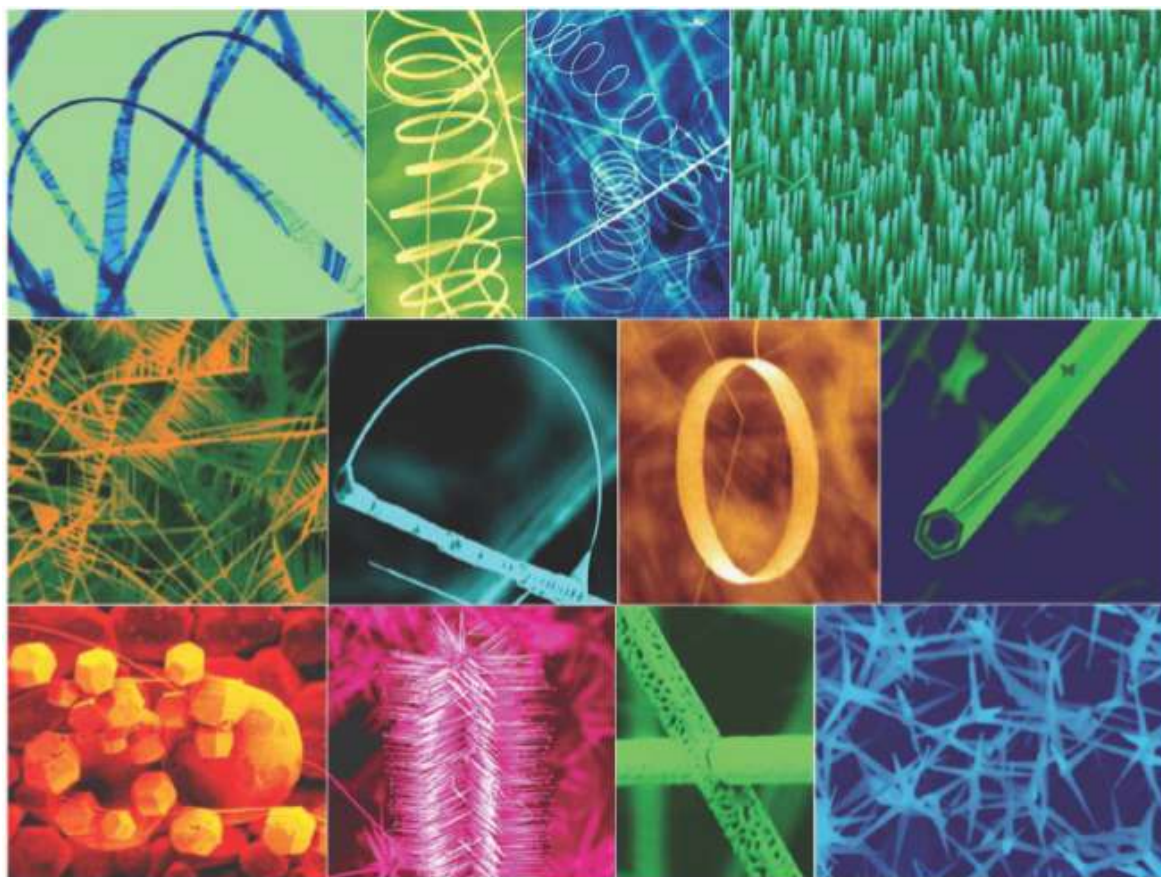


Figura 1.1: Nanoestructuras de ZnO. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de distintas nanoestructuras de ZnO sintetizadas por evaporación térmica de polvos sólidos [43].

permite regular frecuencias de absorción y emisión de luz según cuánto se reduzcan las dimensiones del semiconductor.

Una característica fundamental que debe ser contemplada para cualquier aplicación en la nanoescala, que emerge naturalmente al reducir el tamaño de un semiconductor al nivel nanométrico, es el aumento de la densidad de estados localizados respecto del material macroscópico originado por la discontinuidad “temprana” de la estructura en las superficies, que altera fuertemente propiedades fotónicas y optoelectrónicas [44]. Estos estados de electrones y/o de huecos aparecen dentro de la banda prohibida, y modifican las propiedades ópticas y electrónicas del material. Entre otros aspectos, aumentan la probabilidad de recombinación no radiativa y se puede generar luminiscencia a menores energías (pudiendo esto último en particular ser aprovechado para producir luz de diferentes colores). También, se ven afectadas características eléctricas, dado que estados de superficie pueden actuar como trampas de carga restringiendo el transporte eléctrico [45]. Sin embargo, tales efectos pueden reducirse en muchos casos a través de tratamientos térmicos [46] o pasivación superficial mediante el agregado de otro material [45], pero tanto el control como el entendimiento fenomenológico o teórico de éstos no se encuentran plenamente desarrollados para ZnO.

1.2. Propiedades básicas del ZnO

Es importante hacer notar que tanto propiedades estructurales como ópticas del ZnO vienen siendo estudiadas desde hace más de 50 años [47]. Sin embargo, un renovado interés en este material ha surgido en el campo de la nanotecnología a partir de los años 2000. En particular, en el año 2001 se demostró por primera vez la emisión láser de nanohilos de ZnO [48], y en los años sucesivos un gran número de artículos se han publicado en lo que respecta al estudio de propiedades ópticas de nano-dispositivos basados en ZnO [49].

En condiciones normales de presión y temperatura, el ZnO cristaliza preferencialmente en la estructura *wurtzita* [50] que se presenta en la Figura 1.2. Los parámetros de red de la celda unidad son $a = b = 3.2495 \text{ \AA}$ y $c = 5.2069 \text{ \AA}$, que determinan una densidad de 5.605 g/cm^3 [51].

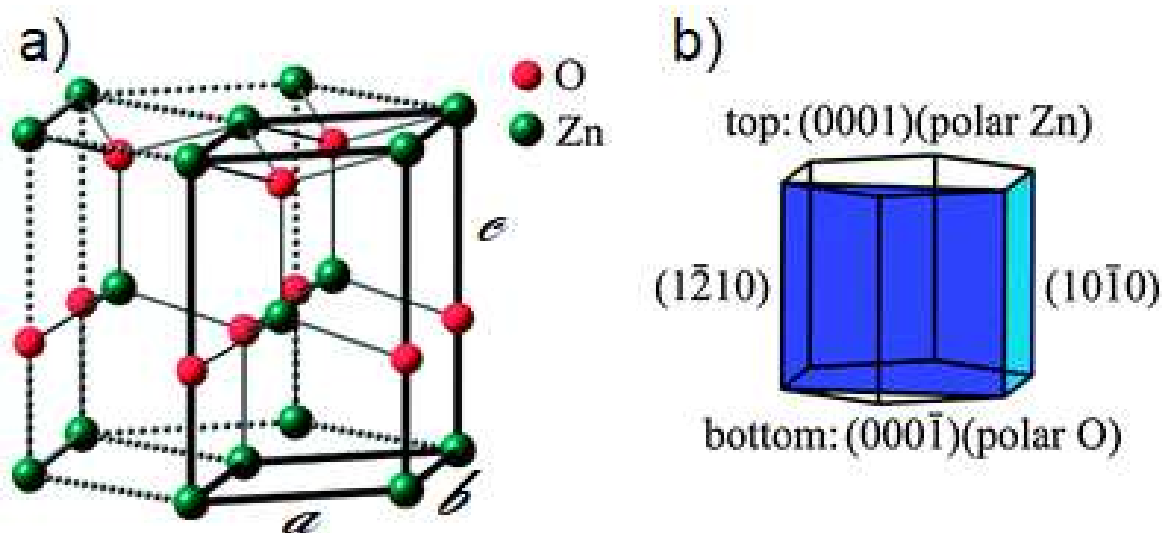


Figura 1.2: Diagrama de la estructura hexagonal wurtzita. (a) Estructura wurtzita de un cristal ZnO. (b) Terminaciones comunes de la estructura wurtzita.

Además de la estructura wurtzita, el ZnO también puede cristalizar en las estructuras de zinc-blenda y rock-salt (NaCl) que se muestran en la Figura 1.3. El crecimiento de ZnO zinc-blenda es un desafío puesto que sólo es estable por el crecimiento sobre estructuras cúbicas [52, 53]. La estructura de rock-salt cúbica existe sólo a alta presión (10 GPa) y no se puede estabilizar epitaxialmente [54]. En las estructuras de rock-salt, cada átomo de Zn u O tiene seis átomos vecinos más cercanos, pero en la estructura de wurtzita y zinc-blenda cada átomo de Zn u O tiene sólo cuatro vecinos más cercanos. La zinc-blenda tiene una ionicidad más baja en comparación con la estructura de wurtzita y da lugar a una menor dispersión de portadores y una alta eficiencia de dopaje [55]. Los cálculos teóricos demuestran que una cuarta fase cúbica tipo CsCl puede ser posible a temperaturas extremadamente altas, sin embargo esta fase aún no se ha observado experimentalmente [56].

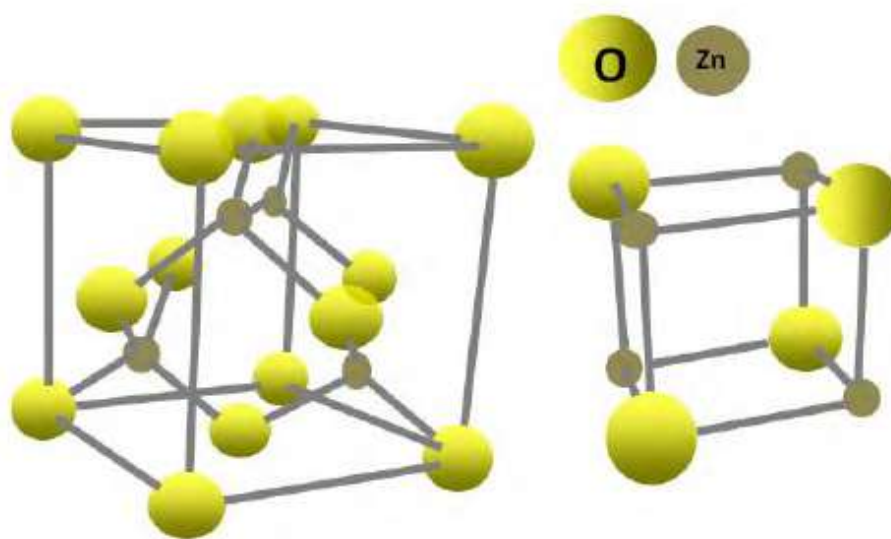


Figura 1.3: Fases de zinc-blenda (izquierda) y rock-salt (derecha) del ZnO. Sólo se muestra una única celda unidad por claridad.

Los valores de electronegatividad del O^{-2} y Zn^{+2} son 3.44 y 1.65, respectivamente, lo que resulta en un enlace altamente iónico entre los átomos Zn^{+2} y O^{-2} . La estructura de wurtzita del ZnO es muy simple de explicar, donde cada ión de oxígeno está rodeado tetraédricamente por cuatro iones de zinc, y viceversa, apilados alternativamente a lo largo del eje c . Está claro que este tipo de disposición tetraédrica de O^{-2} y Zn^{+2} en el ZnO formará una estructura simétrica no central compuesta por dos sub-redes hexagonales de zinc y oxígeno interpenetradas que están desplazadas una respecto de la otra. Este tipo de coordinación no centrosimétrica le confiere al material una gran susceptibilidad no lineal, y establece una estructura polar a lo largo del eje hexagonal responsable de las propiedades piezoeléctricas del semiconductor [3]. También juega un papel vital en el crecimiento de cristales y la generación de defectos.

De esta manera, la estructura wurtzita de ZnO tiene cuatro terminaciones comunes en sus caras: las polares $Zn(0001)$ y $O(000\bar{1})$ a lo largo del eje c , y las caras no polares $(11\bar{2}0)$ y $(10\bar{1}0)$. Las superficies no polares contienen un número igual de átomos de Zn y O, son estables y tienen diferentes propiedades químicas y físicas. La cara terminada en $O(000\bar{1})$ tiene una estructura electrónica ligeramente diferente a las otras tres caras [57]. Debido a la falta de centro de inversión en la estructura wurtzita de ZnO, los nanohilos y nanotubos de ZnO crecidos tienen dos superficies polares diferentes en los lados opuestos del cristal. Estas diferentes superficies polares se forman debido a la repentina terminación de la superficie $Zn(0001)$ con los cationes Zn más externos y la superficie $O(000\bar{1})$ con los aniones O exteriores [3, 8, 57]. La interacción sobre las cargas polares en la superficie depende de su distribución, por lo tanto, la estructura está dispuesta de tal manera que minimice la energía electrostática, que es la principal fuerza impulsora para el crecimiento de nanoestructuras dominadas por la superficie polar.

Este efecto da como resultado el crecimiento de varias nanoestructuras de ZnO como nanohilos, nanoresortes, nanocubos, nanocintas, nanopeines, nanoanillos y nanohélices (Figura 1.1 [43]).

1.2.1. Parámetros físicos básicos del ZnO

Los parámetros físicos básicos del ZnO a temperatura ambiente se muestran en la Tabla 1.1 [3, 7, 58–61]. Todavía hay incertidumbre en los valores de la conductividad térmica debido a la influencia de defectos en el material. Conseguir ZnO tipo-p estable y reproducible sigue siendo un desafío, siendo la movilidad de los huecos y su masa efectiva aún dudosas [62].

Propiedades del ZnO	
a	0.32495 nm
c	0.52069 nm
a/c	1.602 (valor de la estructura hexagonal ideal 1.633)
Densidad	5.606 g/cm ³
Fase estable a 300 K	Wurtzita
Punto de fusión	1975 °C
Conductividad térmica	0.6, 0.13 1 – 1.2
Coeficiente de expansión lineal	a : 6.5×10^{-6} , c : 3.0×10^{-6}
Constante dieléctrica estática	8.656
Índice de refracción	2.008, 2.029
Energía del gap	3.37 eV, directo
Concentración intrínseca de portadores	$< 10^6$ cm ⁻³ mayor dopaje tipo-n $> 10^{20}$ cm ⁻³ mayor dopaje tipo-p $< 10^{17}$ cm ⁻³
Energía de ligadura del excitón	60 meV
Masa efectiva de los electrones	0.24
Movilidad Hall de electrones a 300 K para baja conductividad tipo-n	200 cm ² /Vs
Masa efectiva de los huecos	0.59
Movilidad Hall de huecos a 300 K para baja conductividad tipo-p	5-20 cm ² /Vs
Módulo de Young del volumen, E (GPa)	111.2 ± 4.7
Dureza del volumen, H (GPa)	5.0 ± 0.1

Tabla 1.1: Propiedades físicas básicas del ZnO a temperatura ambiente.

1.2.2. Estructura electrónica de bandas del ZnO

La estructura de electrónica de bandas de un semiconductor es muy importante para entender su utilidad en posibles dispositivos, y para mejorar aún más el rendimiento de tales dispositivos [7, 61–63]. La estructura electrónica de bandas permite

comprender los estados de los electrones/huecos. El ZnO es un semiconductor de *gap* directo. Se utilizaron varios enfoques teóricos, como la aproximación de densidad local (LDA por su sigla en inglés *Local Density Approximation*), el método funcional de Green y cálculos por primeros principios para calcular el diagrama de bandas de energía del ZnO wurtzita, como así también para la estructura zinc-blenda y rock-salt [56, 63–78]. De forma paralela a los esfuerzos teóricos, se han empleado diversas técnicas experimentales, como la absorción foto-inducida por rayos X, la espectroscopía de fotoemisión, la espectroscopía de fotoelectrones resuelta en ángulo, y la difracción de electrones de baja energía para comprender los estados electrónicos del ZnO wurtzita [79–89].

Cualitativamente hablando, hubo un buen acuerdo entre los resultados teóricos y experimentales para la amplia extensión en energía de la banda de valencia, pero cuantitativamente hay desacuerdo y la predicción sobre la influencia de los estados Zn3d (la configuración electrónica externa del Zn es $3d^{10}4s^2$ y la del O es $2s^22p^4$) en la estructura electrónica general del ZnO sigue siendo un desafío para la comunidad científica. Recientemente se encontró que al incluir los efectos del nivel Zn3d en los cálculos, se alcanzan buenos acuerdos con los datos experimentales [65, 68, 78]. El primer cálculo teórico de las bandas de energía del ZnO fue reportado por U. Rössler y más tarde se introdujeron otros enfoques que mejoraron la aproximación teórica [56, 63–78]. En 1995 D. Vogel *et al* calcularon la estructura electrónica de bandas incluyendo los efectos de los electrones del Zn3d, y sus resultados se muestran en la Figura 1.4.

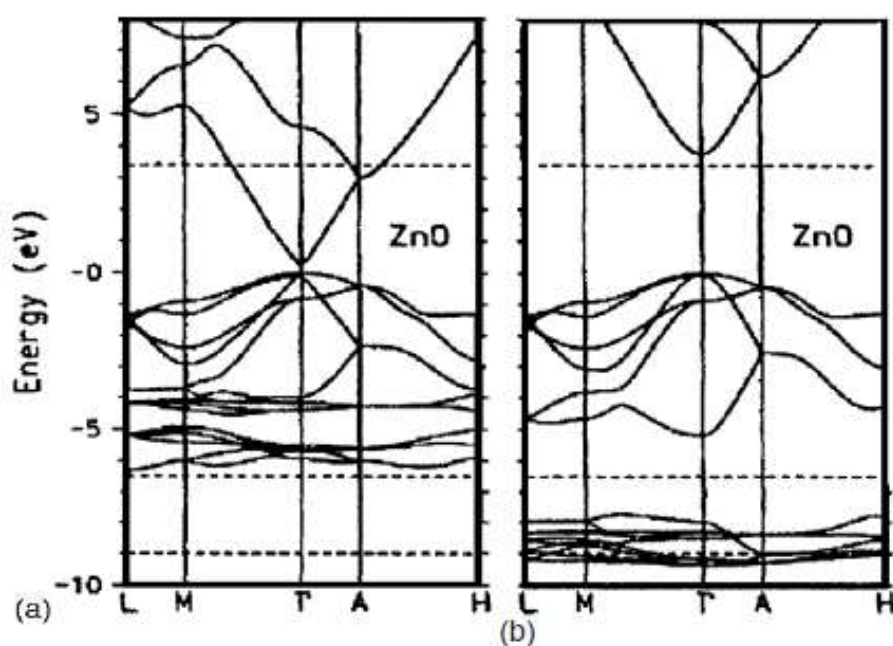


Figura 1.4: Estructura de bandas del ZnO wurtzita calculada por el método LDA (a) y de pseudopotenciales corregidos de forma autoconsistente (b) [78].

Puede verse en el diagrama electrónico de bandas que tanto el mínimo de la banda de

conducción (CBM) como el máximo de la banda de valencia (VBM) ocurren en el punto Γ ($k = 0$), indicando que el semiconductor tiene un *gap directo*. En la Figura 1.4(b), hay diez bandas en ~ -9 eV en la parte inferior, que están ausentes en la Figura 1.4(a). Estas bandas se deben a la inclusión de los niveles Zn3d en los cálculos, que no se tuvieron en cuenta en la Figura 1.4(a). En la Figura 1.4(b) hay seis bandas entre -5 eV y 0 eV que están asociadas a estados ligados 2p del O, y los estados de conducción corresponden a niveles vacíos 4s del Zn. Por otro lado, las bandas 2s del O, que no se encuentran graficadas, se ubican en torno a -20 eV. El ancho de banda prohibida (*gap*) en la Figura 1.4(a) es de aproximadamente 3 eV; se ve reducido debido al hecho de que para simplificar los cálculos en el método estándar LDA, los estados Zn3d se tomaron como niveles internos. Por su parte, en el cálculo de pseudopotenciales corregidos de forma autoconsistente (SIC-PP por su sigla en inglés *Self-Interaction Corrected Pseudo Potential*) usado para la Figura 1.4(b), las bandas se desplazan hacia abajo considerablemente y, en respuesta, el *gap* se abre drásticamente. El ancho de banda prohibida calculado por este método fue de 3.37 eV, que es muy cercano al valor experimental.

En la Figura 1.5 se expone un diagrama simplificado en torno a $k = 0$ representando medidas experimentales a 4.2 K [90], donde A, B, y C son las 3 subbandas de la banda de valencia originadas por interacción espín-órbita y la influencia del campo cristalino [50]. También se muestran las reglas de selección para transiciones entre bandas. A y C tienen simetría Γ_7 , mientras que B tiene simetría Γ_9 . En energía, C-B se separan ~ 44 meV, B-A ~ 5 meV, y A-BC 3.44 eV (ancho de banda prohibida).

1.2.3. Propiedades ópticas del ZnO

Las propiedades ópticas de un semiconductor dependen de los defectos intrínsecos y extrínsecos de la estructura cristalina. La investigación de las propiedades ópticas del ZnO tiene una larga historia que comenzó en la década de 1960 [47], y recientemente se ha vuelto muy atractiva entre los materiales de banda ancha debido a su *gap* directo con gran energía del excitón (60 meV) a temperatura ambiente. La eficiente recombinación radiativa ha hecho que el ZnO sea prometedor para aplicaciones en optoelectrónica. Las propiedades ópticas del ZnO, tanto del volumen como de nanoestructuras se han investigado exhaustivamente mediante técnicas de luminiscencia a baja temperatura y a temperatura ambiente. El espectro de fotoluminiscencia (FL) de nanoflores de ZnO y el espectro de electroluminiscencia (EL) de nanorods de ZnO/p-GaN a temperatura ambiente se muestran en la Figura 1.6. Se observan la banda de emisión ultravioleta (UV) y una banda de emisión amplia en la región visible (420 nm - 750 nm). La banda de emisión UV se atribuye comúnmente a las recombinaciones de transición entre excitones libres en el borde cercano de la banda prohibida de ZnO. Un excitón es un par electrón-

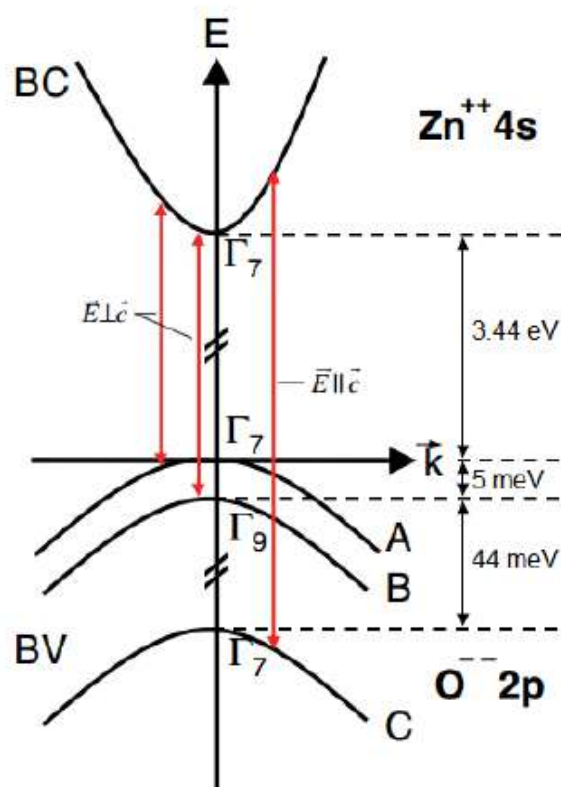


Figura 1.5: Estructura electrónica de bandas de ZnO. Medidas experimentales a 4.2 K [50] y reglas de selección para transiciones VB-CB.

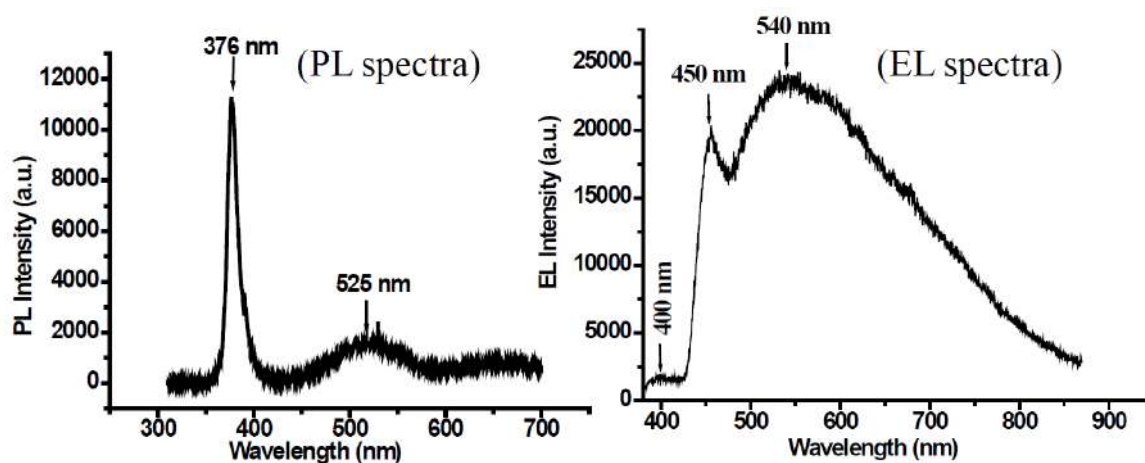


Figura 1.6: (a) Espectro de fotoluminiscencia de nanoflores de ZnO. (b) Espectro de electroluminiscencia de LEDs basados en nanorods de ZnO a temperatura ambiente [91].

hueco excitados que están unidos por su atracción de Coulomb. Hay dos clases de excitones: libres de moverse a través del cristal, o ligados a donores y aceptores neutrales o cargados [91]. La banda de emisión amplia en el visible se atribuye a defectos de nivel profundo en el ZnO. Hay muchos defectos de nivel profundo en la estructura cristalina del ZnO que afectan las propiedades ópticas y eléctricas del ZnO. Las características de la luminiscencia del óxido de zinc se explican más detalladamente en el Capítulo 4.2.

1.2.4. Propiedades eléctricas del ZnO

Es muy importante comprender las propiedades eléctricas del ZnO para aplicaciones en nanoelectrónica. El comportamiento eléctrico de las nanoestructuras de ZnO sin dopaje es de tipo-n y se cree ampliamente que se debe a defectos nativos como vacancias de oxígeno e intersticios de zinc [92] o a impurezas de hidrógeno [93]. La movilidad de los electrones en nanoestructuras de ZnO sin dopaje varía de acuerdo al método de crecimiento dentro del rango $120 - 440 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a temperatura ambiente [7].

Al dopar, la máxima concentración de portadores informada es $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ y $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ para electrones y huecos, respectivamente [94]. Sin embargo, estos niveles tan altos de conductividad tipo-p no son estables ni reproducibles. El dopaje reduce la movilidad de los portadores en ZnO debido al mecanismo de dispersión de los portadores, que incluye impurezas ionizadas, impurezas no ionizadas, fonones ópticos polares y dispersión por fonones acústicos [7]. A temperatura ambiente, la movilidad de los electrones es típicamente de $200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y la de los huecos $5 - 50 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. La masa efectiva de los electrones es $0.24 m_0$ y la masa efectiva de los huecos $0.59 m_0$ [60].

1.2.5. Propiedades mecánicas del ZnO

El ZnO carece de centro de simetría, y esto da lugar al efecto piezoeléctrico, donde la tensión o estrés mecánico se pueden convertir en energía eléctrica. La energía auto-generada es altamente deseada para operar muchos dispositivos, siendo éste uno de los principales objetivos de la nanotecnología: desarrollar nanosistemas ultra pequeños y auto-alimentados. Recientemente, Z. L. Wang *et al* han investigado nanohilos de ZnO para producir energía eléctrica [95]. Los nanogeneradores basados en nanoestructuras de ZnO tienen potencial para satisfacer la demanda de nanosistemas ultra pequeños auto-alimentados. Por lo tanto, es muy importante investigar las características mecánicas de las nanoestructuras de ZnO, y existen muchos informes en la bibliografía sobre investigaciones de las propiedades de pandeo mecánico de nanohilos de ZnO [96–105].

1.3. Aplicaciones de ZnO en dispositivos de nanoestructuras

Como se discutió hasta ahora, el ZnO es un semiconductor de banda ancha con excelentes propiedades ópticas, eléctricas, químicas, piezoeléctricas y mecánicas. Es un material muy atractivo para aplicaciones en electrónica, fotónica, sensores y acústica. Su bajo costo de producción y su alta energía de ligadura del excitón son algunas de las propiedades que lo hacen superior a otros semiconductores. El ZnO también es

muy atractivo para la electrónica transparente (debido a su alta transmitancia en el visible), para diversas aplicaciones potenciales como celdas solares, LEDs [3, 6, 7, 20, 24, 106–123], biosensores [124–132], detectores UV [133–139], sensores de gas [140–142], nanogeneradores [38, 143], y resonadores de ondas acústicas en volumen [144–147].

Vale la pena resaltar el hecho de que, además de ser un material transparente a la luz en el régimen de longitudes de onda visibles, cuando está dopado altamente con donores, el ZnO también es un conductor eléctrico. Como material prototipo de óxido conductor transparente (TCO por su sigla en inglés *Transparent Conductive Oxide*), el ZnO es un promisorio electrodo transparente para dispositivos optoelectrónicos como por ejemplo los diodos orgánicos emisores de luz (OLED por su sigla en inglés *Organic Light Emitting Diode*) y las celdas fotovoltaicas orgánicas (OPVC por su sigla en inglés *Organic PhotoVoltaic Cells*). Un enfoque particularmente auspicioso es la fusión del semiconductor inorgánico ZnO con moléculas orgánicas ópticamente activas en un sistema híbrido inorgánico/orgánico (HIOS por su sigla en inglés *Hybrid Inorganic/Organic System*), con el fin de combinar las ventajas de ambas clases de materiales mientras se compensan sus limitaciones, esperando así obtener funcionalidad superior a la de las tecnologías actuales.

Por muy promisorio que resulte el uso de ZnO en nuevos dispositivos optoelectrónicos, no ha logrado un avance comercial substancial. Esto es sorprendente, ya que la investigación sobre ZnO como material optoelectrónico se remonta a más de medio siglo, y ha experimentado un vivo renacimiento en los últimos diez años [148]. Una posible razón para esto radicaría en que las propiedades físicas del ZnO difieren en muchos aspectos de las de los materiales semiconductores establecidos en la industria, como el silicio o el arseniuro de galio por ser, a diferencia de estos, un óxido del tipo II-VI. Por ejemplo, el ZnO favorece la creación de dopantes rasos tipo-n que lo convierte en un semiconductor nativo tipo-n, cuyo origen microscópico todavía se debate [149].

1.4. Superficies del ZnO

Las superficies del ZnO son el elemento clave tanto desde la perspectiva de la investigación fundamental como del diseño de dispositivos, porque cualquier transferencia de cargas o energía entre el ZnO y otro material o una capa molecular funcional adsorbida está determinada por los procesos elementales que se producen en la interfaz, donde la superficie de ZnO juega un rol central.

Como ya se discutió antes, el óxido de zinc es un semiconductor binario del tipo II-VI, que cristaliza predominantemente en una estructura cristalina de tipo wurtzita coordinada tetraédricamente. Aunque esta estructura es característica de los enlaces covalentes sp^3 -hibridizados, el enlace entre los componentes Zn^{2+} y O^{2-} tiene una parte iónica sustancial. Las caras definidas por esta estructura cristalográfica pueden

catalogarse en **caras superiores** y **caras laterales**. Las caras superiores (0001)-Zn y (000 $\bar{1}$)-O son polares mientras que las laterales (10 $\bar{1}$ 0) y (1 $\bar{2}$ 10) no presentan exceso de carga y por lo tanto son neutras. Las características de estas cuatro superficies de bajo índice, que se presentan en la Figura 1.7, son las de interés, y se discuten a continuación.

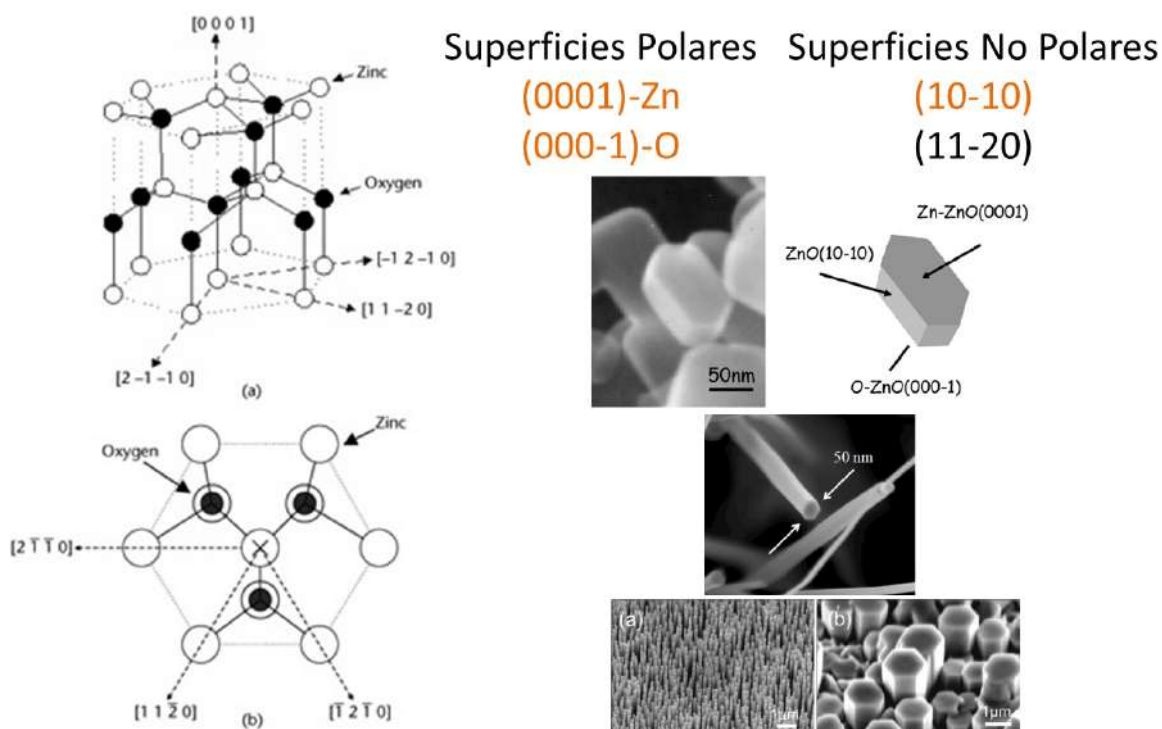


Figura 1.7: Superficies de interés de la estructura cristalográfica del ZnO: Superficies Polares (0001)-Zn y (000 $\bar{1}$)-O; y Superficies No Polares (10 $\bar{1}$ 0) y (11 $\bar{2}$ 0) [57].

Las superficies polares (0001)-Zn y (000 $\bar{1}$)-O son las más importantes desde el punto de vista fundamental y aplicado. En primera instancia se esperaría que sean inestables por la existencia de un momento dipolar no nulo perpendicular a la superficie. Sin embargo ambas superficies polares del ZnO son estables y no existe un consenso en la comunidad científica respecto de los mecanismos de estabilización de la carga superficial. Se han propuesto los siguientes:

1. Creación de estados de superficie.
2. Remoción de átomos de la superficie.
3. Adsorción de impurezas, como por ejemplo el H.

En la Figura 1.8 se presentan patrones de difracción de electrones de baja energía (LEED por su sigla en inglés *Low Energy Electron Diffraction*) de las superficies más importantes del ZnO, donde se observa que todas presentan simetrías (1×1).

Esto indica que todas estas superficies son relativamente estables ya que no ocurren reconstrucciones sobre ellas. Ambas superficies polares presentan un excelente patrón

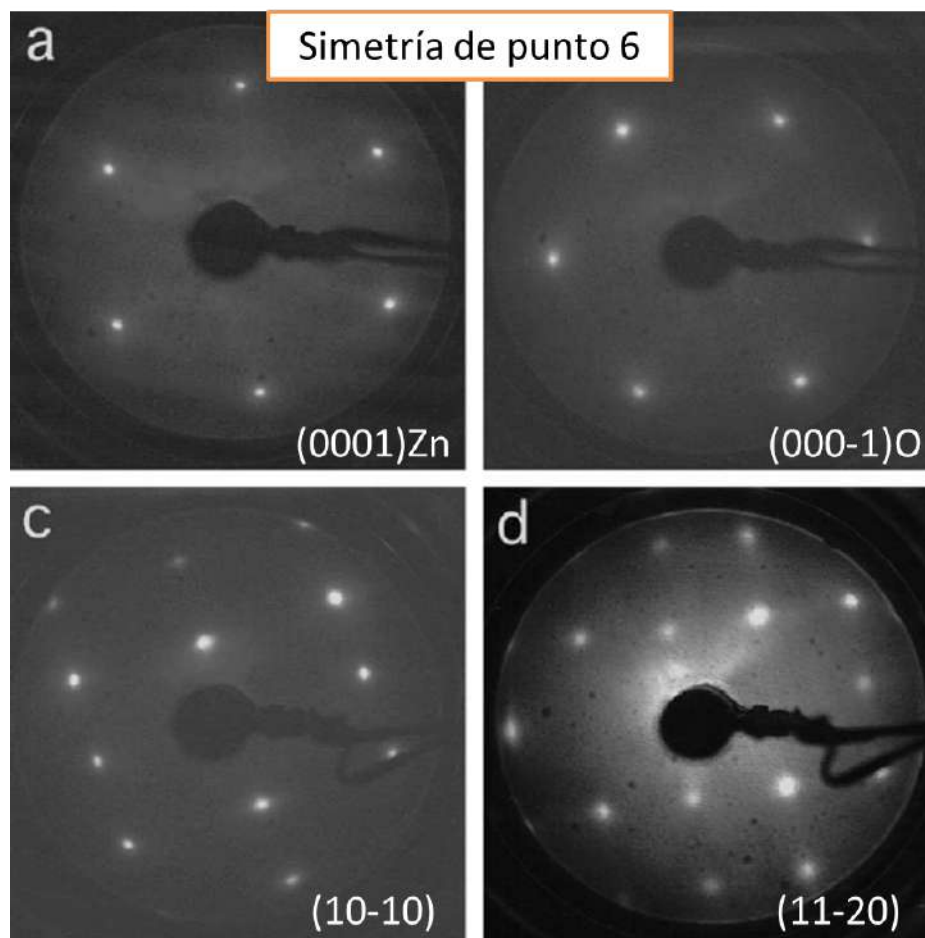


Figura 1.8: Patrones LEED (1×1) de las superficies (0001)-Zn, (000 $\bar{1}$)-O, (10 $\bar{1}$ 0) y (11 $\bar{2}$ 0) obtenidas con energías de incidencia de 70, 69, 71 y 67 eV respectivamente [57].

(1×1) con simetría de punto 6. En la superficie (11 $\bar{2}$ 0) la intensidad de fondo es mayor, indicando que esta superficie es más rugosa que las otras. Sin embargo, la simetría de patrón de difracción es (1×1) para todas las energías de incidencia.

1.4.1. Posibles Modelos para las Superficies del ZnO

En la Figura 1.9 se muestran la vista superior y lateral de los diferentes modelos propuestos por O. Dulub *et al* para las cuatro superficies de interés del ZnO [57].

Las conclusiones más importantes a las que llegan para cada una de las superficies son:

- (0001)-Zn:
 - Su característica más importante es la presencia de **bordes triangulares, pozos y terrazas o islas**.
 - Presencia de escalones monoatómicos.

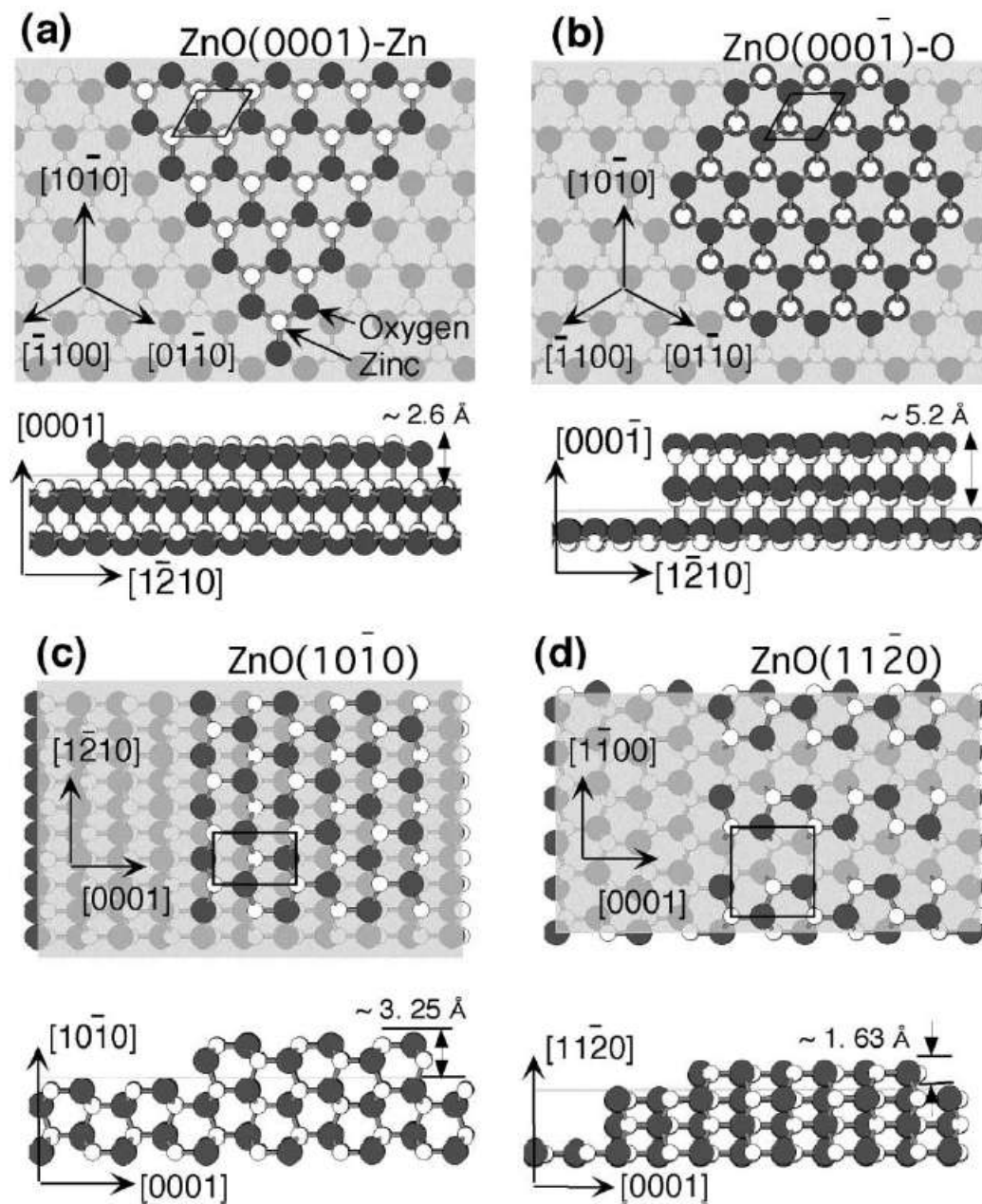


Figura 1.9: Vista superior y lateral de los modelos atómicos para las diferentes superficies de ZnO: (a) (0001), (b) (000 $\bar{1}$), (c) (10 $\bar{1}$ 0) y (d) (11 $\bar{2}$ 0).

- Teniendo en cuenta que las **estructuras con átomos más coordinados son energéticamente más estables**, todos los bordes de escalón deben terminar en O.
- Los átomos en los bordes tienen **3 primeros vecinos** por lo que sólo se rompe 1 enlace (si terminara en átomos de Zn habría coordinación simple y 3 dangling bonds).
- Los escalones son perpendiculares a las direcciones $[10\bar{1}0]$, $[\bar{1}100]$ y $[01\bar{1}0]$.
- Los escalones están rotados 180° debido al apilamiento hexagonal de la

estructura wurtzita.

- La terminación en átomos de O cambia la estequiometría (hay menos Zn). Como mecanismo de estabilización de la superficie polar de ZnO se propone la remoción de un 25 % de los átomos superficiales. La presencia de pozos e islas genera suficientes bordes terminados en O como para que la inestabilidad electrostática compense como mecanismo de estabilización.
 - Hay diferencias en las propiedades eléctricas de las caras polares O y Zn. En la primera hay **conducción intrínseca** mientras que en la segunda hay **conductividad tipo-n** con mayor energía de gap.
- $(000\bar{1})$ -O:
- Escalones de dos monocapas de altura con ángulos de 120° .
 - No se observan islas o pozos en esta superficie, excepto ocasionalmente agujeros hexagonales de gran tamaño.
 - Los átomos Zn y O residen en los bordes de escalón para las terrazas más superficiales. Estos bordes tienen la misma energía.
 - Debido a la estructura wurtzita, los escalones de doble capa son estequiométricos (debajo de cada átomo Zn hay un átomo O y viceversa).
- $(10\bar{1}0)$:
- La estequiometría está autocompensada pues hay igual número de átomos Zn y O por unidad de área, y sólo un enlace por átomo se rompe al formar la superficie.
 - Los átomos Zn y O forman dímeros en la superficie a lo largo de la dirección $[\bar{1}210]$.
 - Existen terrazas rectangulares en la superficie.
 - Los escalones formados por caras polares y no polares van a lo largo de las direcciones $[\bar{1}2\bar{1}0]$ y $[0001]$ respectivamente.
 - Las cadenas de dímeros proveen una superficie corrugada con un coeficiente de difusión muy anisotrópico para adsorbatos metálicos como el Cu.
- $(11\bar{2}0)$:
- Consiste en cadenas de átomos Zn y O donde cada átomo Zn(O) está ligado a dos O(Zn) en la capa más superficial, y a un átomo O(Zn) en la segunda capa.

- Esta superficie está autocompensada y posee el mismo número de enlaces rotos de O y Zn. Se esperaría que sea de baja energía y estable. Sin embargo esta es la superficie más rugosa de todas.
- Los surcos corren perpendiculares a las cadenas de dímeros

1.4.2. Implicaciones en la Química de la Superficie

Los cationes sin coordinación (átomos Zn^{2+} en la superficie del ZnO) son los sitios de adsorción preferidos en la superficie de los óxidos, porque actúan como aceptores de electrones. Esto da lugar a que la adsorción sea generalmente más fuerte en la cara Zn del cristal de ZnO para una gran cantidad de adsorbatos: agua, CO, alcoholes, ácidos carboxílicos, aldehídos y alquinos.

En la cara O los átomos descoordinados de Zn se encuentran en los bordes de escalón y en otros defectos, por lo que el estado de la superficie influye en la adsorción. Por ejemplo, el CO se adsorbe tanto en la cara Zn como en la cara O, en los átomos Zn sin coordinación, con el átomo de C “hacia abajo”, y siempre con la misma temperatura de adsorción, por lo que los sitios implicados son siempre los mismos. La adsorción de CO en la cara Zn no depende de la preparación de la muestra (de la concentración de defectos) puesto que ya hay demasiados sitios Zn disponibles. En la cara O, en cambio, la adsorción depende fuertemente de la preparación de la superficie, es decir, de la concentración de defectos.

1.5. Objetivos

Por lo descrito a lo largo de este Capítulo, queda en claro que la utilización de nanopartículas, nanohilos y nanoestructuras semiconductoras en general en la fabricación de dispositivos electrónicos, ópticos y fotónicos, con nuevas propiedades resultantes de los efectos del confinamiento cuántico y de la alta área específica superficial o interfacial, está cobrando cada vez más importancia [150–153]. Un ejemplo de esto son los nanohilos semiconductores, materiales básicos para el desarrollo de una nueva electrónica flexible donde pueden funcionar como elementos activos o como conectores, dando origen a dispositivos versátiles desde el régimen nanométrico hasta la escala macroscópica [154–156]. Se estudian intensamente en la actualidad dispositivos basados en nanohilos y nanopartículas para aplicaciones en celdas solares de razón costo/eficiencia potencialmente mucho mayor que en las celdas convencionales [157, 158], así como nuevos dispositivos espintrónicos, displays, nanoláseres, nanogeneradores de electricidad, sensores ultrasensibles, dispositivos de memoria de altísima densidad, y muchos otros [38, 159].

Prácticamente todas estas aplicaciones dependen sensiblemente de la capacidad de controlar la síntesis de las nanoestructuras y sus propiedades electrónicas y ópticas. En este contexto, debido a su pequeño volumen y alta área de superficie específica, el estado de la superficie juega un rol preponderante. La ruptura de la simetría cristalina produce estados electrónicos superficiales que participan activamente en los procesos electrónicos de la nanoestructura. Es por eso que en algunas aplicaciones, donde se busca favorecer propiedades de volumen, la pasivación de la superficie se torna una tarea primordial [160]. Por “pasivación” comprendemos la realización de algún tratamiento fisicoquímico que neutralice a la superficie, tornando sus estados inertes electrónicamente. Pero en otros casos, el rol dominante de la superficie en una nanoestructura puede ser aprovechado a favor. tal es el caso de la funcionalización, donde no sólo no se neutraliza la superficie sino que se busca controlar a través de su modificación las acciones o reacciones químicas propicias por la nanoestructura. Para obtener dicho control, es muy importante conocer las propiedades características de la superficie y su modificación ante procesos de adsorción, desorción, y otras modificaciones, sean estructurales o de composición química. Es bien sabido, además, que las propiedades eléctricas en los semiconductores, en particular, dependen de la superficie. Esto es debido a que la longitud de Debye puede adquirir valores de cientos de nanómetros hasta micrómetros, indicando que la modificación de la densidad de estados electrónica superficial y el confinamiento de portadores en la superficie puede generar efectos en la densidad de carga espacial y, a través de ella, en el potencial electrónico en el volumen [161]. En el caso de una nanoestructura, donde muchas veces el tamaño característico es incluso menor que la longitud de Debye, estos efectos se vuelven aún más dramáticos.

Resulta entonces fundamental comprender y controlar las propiedades de las superficies que conforman una nanoestructura. Sin embargo, la realización de esta tarea no es obvia por varios motivos. Los estudios de superficies han sido tradicionalmente realizados en muestras grandes, y las diversas técnicas experimentales están diseñadas para este tipo de muestras. Por eso se está dedicando un gran esfuerzo para adaptar las técnicas experimentales existentes al estudio de muestras nanométricas o al desarrollo de nuevas técnicas. En la mayoría de los casos, se utilizan combinaciones extensivas de varias técnicas buscando obtener un modelo para la superficie de la nanoestructura y sus modificaciones ante diversos tratamientos superficiales. Por ejemplo, la combinación de espectroscopías de infrarrojo (IR), rayos X (EDX) y fotoluminiscencia (FL) con medidas de momento magnético y microscopía de electrones de barrido (SEM) ha sido utilizada para determinar la presencia de ligandos de OH en la superficie de nanovarillas de ZnO y su efecto en las propiedades magnéticas y en la luminiscencia [162]. Otro método involucra la realización de medidas de volumen sensibles a la superficie, como por ejemplo la conductividad eléctrica en nanohilos, la cual depende fuertemente de la cantidad de portadores en trampas superficiales, y encontrar las propiedades de

la superficie a través de un modelo teórico [161]. En este método, se suele efectuar modificaciones controladas a la superficie, buscando comprobar las hipótesis del modelo. Un ejemplo de esto es el estudio de la FL en nanoestructuras de ZnO en función del área específica de superficie, con la cual se ha demostrado que la luminiscencia en el visible corresponde a estados de defectos en la superficie de las nanoestructuras [163]. Al depositar una capa externa de MgO sobre NHs de ZnO, se crean, debido al ancho del *gap* mucho mayor, barreras de potencial que confinan a los portadores dentro de los NHs, alejándolos de la superficie. De esta forma la luminiscencia en el visible es drásticamente reducida, comprobando la hipótesis acerca del origen superficial de esta banda de emisión [164]. Otra estrategia es utilizar técnicas tradicionales de análisis de superficies, como la espectroscopía de fotoelectrones excitados en el UV (UPS) y con rayos X (XPS) [165] y microscopios de sonda de barrido [166]. En este caso el desafío está en conseguir un procedimiento adecuado para controlar la preparación de las muestras, comenzando por la obtención de nanoestructuras con superficies atómicamente limpias, sobre sustratos totalmente cubiertos o con señales conocidas. Otra complicación que suele ocurrir es que las nanoestructuras suelen contener varias caras cristalográficas distintas, y no es obvio cómo discriminarlas en las mediciones o cómo favorecer en la medida alguna de ellas.

Objetivos:

- **Generales:** generar conocimiento relevante a la comprensión de los fenómenos fisicoquímicos que determinan los procesos superficiales en nanoestructuras de semiconductores, de importancia para la determinación de sus propiedades electrónicas.
- **Específicos:** estudiar los estados electrónicos de superficie en nanohilos de ZnO, a través de métodos analíticos fisicoquímicos sensibles a la superficie.

El presente manuscrito ha sido organizado de la siguiente manera:

- **Capítulo 2:** se presentan los detalles de las técnicas experimentales utilizadas para los distintos niveles de caracterización de las nanoestructuras y cristal de ZnO, y se mencionan los fenómenos físicos implicados en ellas a fin de entender cómo es que la información obtenida puede contribuir con este trabajo.
- **Capítulo 3:** se describen los principales mecanismos físico-químicos implicados en el crecimiento de nanohilos de ZnO por transporte en fase vapor. Se discuten las ventajas y desventajas del uso de sustratos semiconductores como silicio, y se presentan nuevos sustratos basados en carbono como alternativa: grafito compactado y fibras industriales de carbono. Utilizando microscopía SEM y difracción de rayos X se comparan los NHs obtenidos en cada tipo de sustrato. Finalmente,

se analizan métodos para transferir los nanohilos desde los sustratos de carbono hacia otros sustratos para su posterior análisis y se diseña un mecanismo de transferencia semi-orientada en seco para los nanohilos crecidos sobre las fibras de carbono.

- **Capítulo 4:** se analizan las propiedades químicas y ópticas de NHs de ZnO crecidos sobre estos sustratos carbonosos. La composición química y la estequiometría, como así también las características principales de la región de la banda de valencia cercana al nivel de Fermi se estudió por espectroscopia de fotoelectrones excitados por rayos X (XPS), mientras que la caracterización óptica se realizó a partir del estudio de la fotoluminiscencia a temperatura ambiente de los NHs. Durante este estudio se encontró un aumento de 3 órdenes de magnitud en la relación entre la emisión UV y la verde de los NHs de ZnO crecidos sobre grafito compactado, en comparación a los resultados obtenidos previamente para NHs crecidos sobre Si [167]. Para intentar comprender esta mejora se llevaron a cabo distintos experimentos y simulaciones que se discuten en detalle.
- **Capítulo 5:** se presenta un estudio complementario del transporte eléctrico en nanohilos individuales de ZnO en posición vertical respecto del sustrato de crecimiento, y transferidos sobre el sustrato (recostados en el plano del sustrato) utilizando C-AFM. Se utilizó una punta conductora para estudiar tanto la morfología como la conductividad de las muestras. La caracterización I-V en ambos sistemas de NHs de ZnO revela un comportamiento rectificante que puede analizarse en términos de la formación de una barrera tipo Schottky entre la punta C-AFM y los NHs. Se presenta una discusión detallada de las propiedades eléctricas de las nanoestructuras a partir de las curvas I-V locales y los mapas de corriente 2D tomados sobre áreas específicas de las muestras.
- **Capítulo 6:** se utilizó la espectroscopia de fotoelectrones excitados por rayos X (XPS) para estudiar el doblado de bandas en la superficie limpia ZnO(0001) en condiciones de ultra alto vacío, y los cambios que se producen durante la adsorción de especies electropositivas (Sn y Mg) y electronegativas (Se y tetracianoquinodimetano (TCNQ)). Además se analizaron los doblados de bandas en otros dos casos de interés: cuando la superficie de ZnO(0001) está expuesta a condiciones atmosféricas y cuando se ve alterada por el bombardeo con iones Ar^+ .
- **Capítulo 7:** se presentan las conclusiones más importantes obtenidas durante el desarrollo de este Trabajo de Tesis.

The background features a central rectangular area with a dense, blue, fibrous or crystalline texture. This central area is framed by a dark, geometric border composed of various shades of gray and black, creating a modern, architectural feel.

CAPÍTULO 2

Aspectos Experimentales: Técnicas de Caracterización

Capítulo 2

Aspectos Experimentales: Técnicas de Caracterización

“Una de las mejores características de la Ciencia es que no importa dónde hayas nacido, ni cuáles eran las creencias de tus padres: si realizas el mismo experimento que otra persona, en otro tiempo y lugar, obtendrás el mismo resultado”

— Neil deGrasse Tyson

El desafío de estudiar las propiedades superficiales de nanoestructuras semiconductoras implica la necesidad de utilizar una extensa batería de técnicas de caracterización que permiten obtener información sobre la morfología, composición química, estructura cristalina, tipo de transiciones electrónicas y estructura de bandas de la superficie, entre otras. En este capítulo se presentan los detalles de las técnicas experimentales utilizadas para los distintos niveles de caracterización de las nanoestructuras y cristal de ZnO, y se mencionan los fenómenos físicos implicados en ellas a fin de entender cómo es que la información obtenida puede contribuir con este trabajo.

2.1. Caracterización Estructural y Morfológica

La morfología y composición de las muestras nanométricas son de gran importancia pues pueden afectar otras propiedades de interés (ópticas, eléctricas, magnéticas), pero principalmente son cruciales para el entendimiento de las propiedades de la superficie de estos materiales, puesto que al estar nanoestructurados la superficie expuesta es mayor dando lugar a nuevos comportamientos físicos y químicos.

En la actualidad existe gran variedad de técnicas de caracterización estructural, muchas de las cuales han sido exitosamente utilizadas en materiales sólidos *bulk* o en forma de películas delgadas, y pueden ser adaptadas para el estudio de nanoestructuras.

Entre ellas se destacan la difracción de rayos X (XRD), la espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDX) y espectroscopía Raman. Sin embargo hay otras como ser las microscopías ópticas que no pueden ser empleadas en materiales nanométricos debido a que el tamaño de las muestras a estudiar es menor que la longitud de onda de la radiación incidente [168]. Ante esta situación, la microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) son las herramientas de caracterización morfológica más importantes y que más han contribuido en los últimos tiempos para el avance de la nanociencia [169].

2.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido o microscopía SEM (por su sigla en inglés *Scanning Electron Microscopy*) utiliza un haz de electrones de alta energía focalizado para generar una variedad de señales de la superficie de las especies sólidas con las que toma contacto. Las señales derivadas de esta interacción electrón-materia revelan información sobre la morfología externa de la muestra (textura), la estructura cristalina (de forma indirecta a partir de la morfología) y las orientaciones de las nanoestructuras que componen la muestra. En muchas aplicaciones la información es colectada a lo largo de un área seleccionada de la superficie de la muestra, y una imagen 2D se genera en la pantalla mostrando las variaciones espaciales. En áreas de 1 a $5\mu\text{m}^2$ se pueden tomar imágenes en el llamado *modo escaneo* con las técnicas convencionales de SEM (rangos de magnificación entre los $20\times$ y los $30000\times$ aproximadamente, con una resolución espacial de $\sim 10\text{ nm}$ [170]). Además, el SEM está capacitado para analizar lugares puntuales seleccionados en la muestra; esta característica es muy usada para la determinación de composiciones químicas utilizando una técnica completamente compatible, la espectroscopía de rayos X dispersiva en energía.

El modo más común de uso de un equipo de SEM es en el de detección de electrones secundarios emitidos por los átomos excitados por el haz de electrones incidentes. Estos electrones secundarios se producen en átomos de la superficie de la muestra, o cercanos a ella, y la intensidad de esta señal depende, entre otras cosas, del ángulo en que el haz de electrones llega a la superficie de la muestra. Como consecuencia de lo angosto del haz de electrones del SEM, las imágenes tomadas en este modo tienen una gran profundidad de campo, y gracias a eso es posible obtener características tridimensionales de los materiales que se está analizando [171].

En un sistema típico de SEM como el que se muestra en la Figura 2.1, los electrones inicialmente son emitidos térmicamente desde un cátodo de tungsteno, y luego son acelerados por una diferencia de tensión en el tubo principal, alcanzando una energía que puede ir desde los 0.2 keV hasta los 40 keV. Posteriormente, los electrones son focalizados en una o dos lentes condensadoras donde se reduce el tamaño del haz hasta

conseguir un *spot* de entre 0.4 nm y 5 nm de diámetro, que atraviesa un par de bobinas deflectoras, al final de las lentes, que desvían el rayo en las direcciones x e y , realizando así el barrido en un área rectangular de la muestra. De la interacción de los electrones con los átomos de la muestra, en una zona conocida como volumen de interacción y que tiene una profundidad de entre 100 nm y 5 μm con respecto de la superficie, se generan electrones con alta energía (como consecuencia de la interacción de dispersión elástica), electrones secundarios (debido a una interacción de dispersión inelástica) y una emisión de radiación electromagnética. Cada una de estas señales es captada en un detector específico, y mediante el uso de amplificadores puede convertirse en una serie de píxeles que forman la imagen en un monitor de una computadora [172].

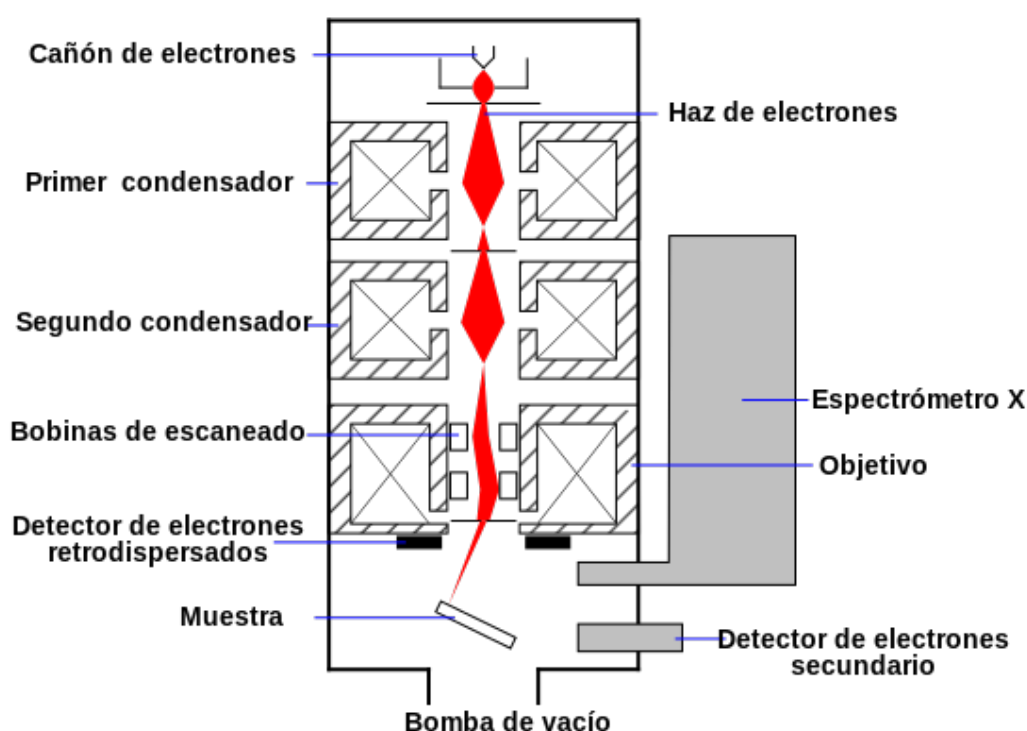


Figura 2.1: Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido equipado con un detector de rayos X “EDS” [173].

Para un uso convencional del SEM las muestras deben ser eléctricamente conductoras, por lo menos en la superficie, y estar debidamente conectadas a tierra para evitar de esta manera la acumulación de carga. Por lo tanto, si la muestra es metálica no requiere de mucha preparación para poder ser observada por SEM, mientras que si se trata de un aislante eléctrico, debe recubrirse con una delgada capa de metal (usualmente oro o plata), para evitar de esta manera que se carguen durante la incidencia del haz de electrones, y eliminar así efectos no deseados como imágenes con imperfecciones. En el caso de las nanoestructuras semiconductoras se obtienen imágenes de alta calidad sin necesidad de preparar la superficie de las muestras al trabajar con valores de energía intermedias para el haz de electrones. Específicamente las muestras de NHs de ZnO

crecidos sobre diferentes sustratos fueron estudiados con los equipos SEM del Centro Integral de Microscopía Electrónica CONICET-Universidad Nacional de Tucumán, en el Centro de Microscopía Avanzada de la Universidad Nacional de Buenos Aires y en el Laboratorio de Ciencia y Tecnología de Materiales del Centro Atómico Bariloche.

2.1.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión o microscopía TEM (por su sigla en inglés *Transmission Electron Microscopy*) es una técnica de microscopía electrónica donde un haz de electrones es transmitido a través de la muestra a estudiar, para lo cual ésta debe ser muy delgada, o ser un corte ultra delgado de la original. El haz de electrones atraviesa la materia y la imagen obtenida es el resultado de la interacción de estos electrones con los átomos de la muestra. Las imágenes TEM tienen una gran resolución en comparación con los microscopios ópticos, debido a la menor longitud de onda de De Broglie de los electrones comparada con las de la luz visible. Esto permite que se examine con detalle fino incluso a una fila de átomos [174]. Como sucede con el SEM, la microscopía TEM es usada en varios campos de la Ciencia, tales como la Física, Química, Biología, Biomedicina, Ciencia de los Materiales, entre otras [175].

Su principio de funcionamiento presenta algunas similitudes con las ya descritas para el microscopio SEM: los electrones se generan térmicamente desde un cátodo de tungsteno o lantano (ver Figura 2.2) y son acelerados por un alto voltaje (entre 100 y 300 kV) generando una corriente en el vacío del sistema. Por lo general, la primera focalización y la dirección inicial del haz de electrones se establecen con un cilindro de Wehnelt. Luego, a partir de las primeras lentes se focaliza aún más el haz y se direcciona finalmente para que interactúe con la muestra. La redirección de los electrones se consigue mediante dos efectos físicos: primero usando campos magnéticos que mueven a los electrones según la fuerza de Lorentz, y segundo, con el uso de campos electrostáticos que pueden desviar el haz usando ángulo constante. Con ambos campos, acoplándolos en direcciones opuestas, se puede manejar el movimiento del haz de electrones [174].

El TEM presenta además un modo de imagen muy importante y poderoso para la caracterización las propiedades cristalinas de los materiales en escala atómica tales como nanosistemas metálicos y semiconductores: la microscopía por transmisión de electrones de alta resolución HRTEM (por su sigla en inglés *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*), la cual permite obtener una imagen directa de la estructura atómica de la muestra [176].

La preparación de la muestra es un proceso complicado y dependerá del tipo de muestra a observar y del tipo de análisis que se quiere llevar a cabo. Por lo general, la muestra a estudiar debe tener un espesor aproximado de algunos cientos de nanómetros, por lo cual en muestras *bulk* se tiene que realizar un corte de una lámina muy delgada

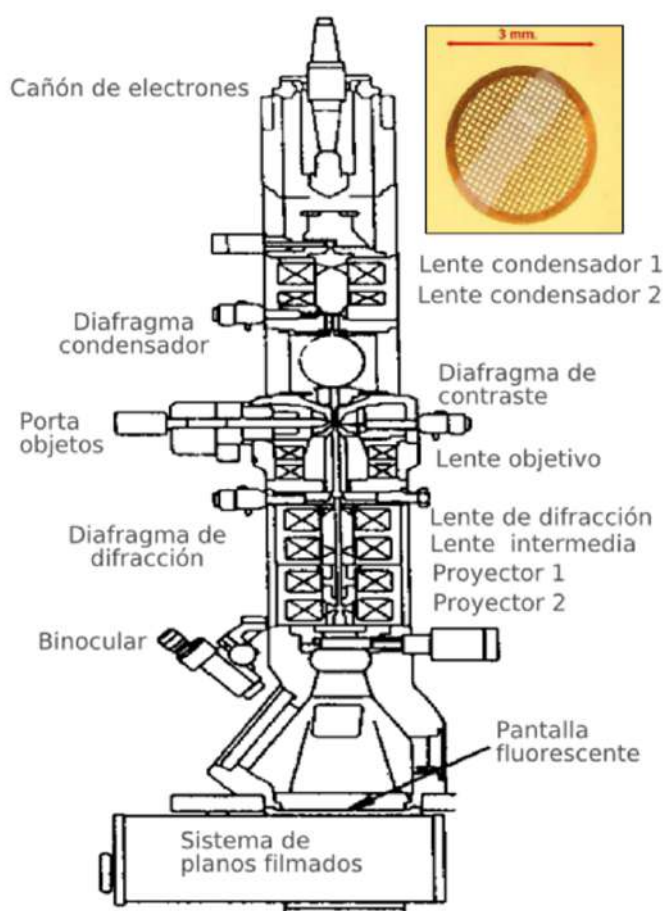


Figura 2.2: Esquema de un Microscopio Electrónico de Transmisión. Arriba a la derecha se muestra una grilla portamuestra [177].

de la misma. En el caso de materiales cuyo tamaño es menor que el camino libre medio del electrón que lo atraviesa, tales como nanohilos o nanopartículas, se pueden preparar fácilmente con la deposición de la muestra, diluida en una solución, en una grilla de TEM o en sustratos [178].

Las imágenes HRTEM de las muestras de NHs de ZnO y de NHs ZnO/MgO que se estudiaron en esta tesis, fueron obtenidas con un microscopio electrónico de transmisión *Tecnai F20 G2 UT*, que opera a temperatura ambiente y a 200 kV, perteneciente al Laboratorio de Ciencia y Tecnología de Materiales “Daniel Esparza”, en la División Metales, de la Gerencia de Física del Centro Atómico Bariloche.

2.1.3. Difracción de rayos X (XRD)

La cristalografía de rayos X o difracción de rayos X (XRD por su sigla en inglés *X-Ray Diffraction*) es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales, basada en el fenómeno de difracción de los rayos X en sólidos en estado cristalino [179]. Los rayos X son dispersados por los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que la distancia interatómica. El haz de

rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales, debido a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción (ley de Bragg).

La difracción en una dirección dada se debe esencialmente a la relación entre las fases de todas las ondas reflejadas por cada celda unidad del cristal en esa dirección. Los rayos que han atravesado distintos puntos del cristal siguen caminos ópticos de diferente longitud y esta diferencia da lugar a un cambio en la amplitud de la onda resultante; cuando la diferencia de fase es de 180° , las ondas se anulan entre sí. Por el contrario, cuando las ondas están en fase, la amplitud de la onda final es la suma de las amplitudes para cada onda. Puesto que un cristal está compuesto de un gran número de celdas unidad, la interferencia constructiva entre todas ellas resulta en un haz lo suficientemente intenso para poder ser medido con un detector de rayos X.

La condición para que las ondas estén en fase es que la diferencia de sus caminos ópticos sea cero o un múltiplo entero n de la longitud de onda. En un cristal, la diferencia en el camino óptico entre átomos situados en posiciones equivalentes en distintas celdas unidad es $2d \sin \theta$, donde d es la distancia entre los planos imaginarios que unen los puntos equivalentes de la red cristalina. Es decir, para que se observe interferencia constructiva de rayos X a un ángulo de observación 2θ , se debe cumplir la condición establecida por la ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Como en el caso de la dispersión elástica por un átomo, la difracción cristalina se puede interpretar como la reflexión especular de los rayos X por todos los planos del cristal a un ángulo θ del haz incidente y separados entre sí por la distancia d que cumple la ley de Bragg. Por este motivo, los puntos del patrón de difracción se denominan “reflexiones”.

Existen varios tipos de detectores especiales para observar y medir la intensidad y posición de los rayos X difractados, y su análisis posterior por medios matemáticos, permite obtener una representación a escala atómica de los átomos y moléculas del material estudiado. Dada la relación existente entre la estructura tridimensional de las moléculas y sus propiedades químicas y físicas, la cristalografía ha contribuido al avance en varias disciplinas científicas como la química, la biología molecular, la geología, la física aplicada y la ciencia de materiales. En el caso de muestras nanométricas, los patrones de XRD proveen información sobre la cristalinidad, el tamaño de las nanoestructuras (en algunos casos), y la orientación preferencial de crecimiento.

En la Figura 2.4 se observa el esquema del sistema experimental empleado comúnmente para el estudio de XRD.

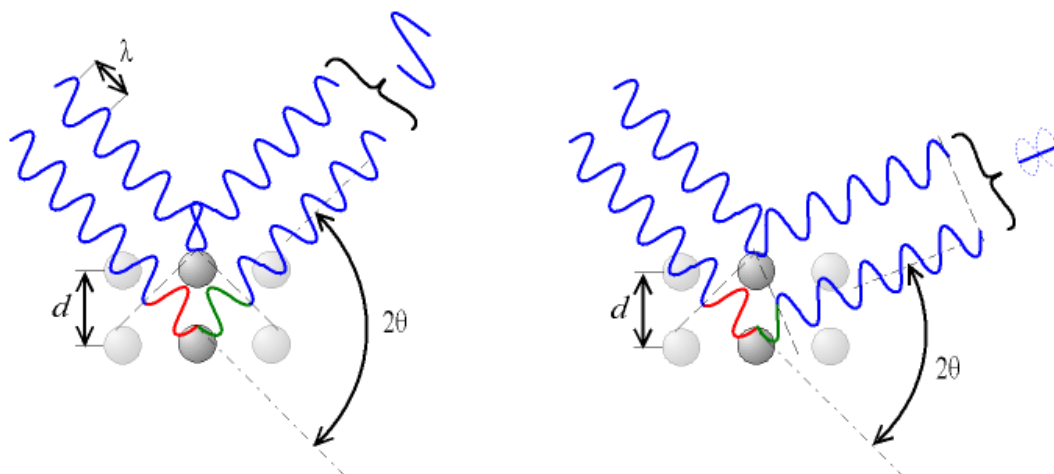


Figura 2.3: Ley de Bragg: Los átomos o grupos de átomos en la red cristalina están representados por esferas (para simplificar el diagrama, la tercera dimensión del cristal no se representa). Las esferas se sitúan sobre planos imaginarios paralelos, perpendiculares al diagrama, separados por d . Los rayos X inciden sobre los planos a un ángulo θ . En la imagen de la izquierda, la diferencia en el camino recorrido por las ondas dispersadas por los dos planos es un múltiplo entero de la longitud de onda; por lo tanto, las ondas emergentes están en fase y se observa difracción a un ángulo θ respecto de los planos de difracción o 2θ respecto al haz incidente. A la derecha, con un ángulo de incidencia diferente, la Ley de Bragg no se cumple para esta familia de planos cristalinos; las ondas emergentes están desfasadas y no se observa difracción [180–182].

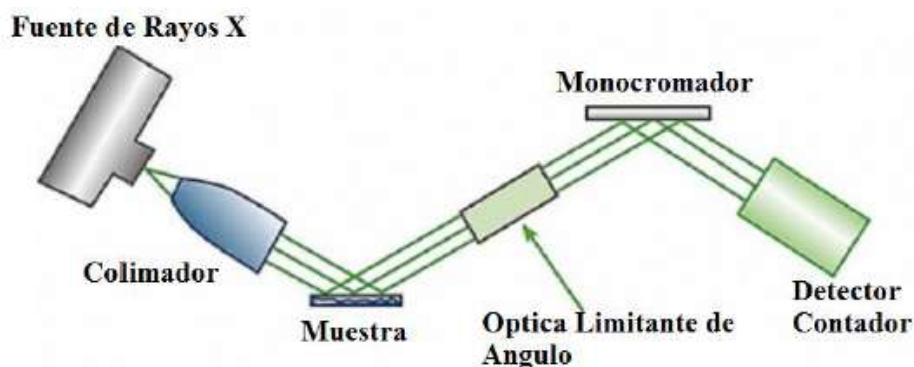


Figura 2.4: Sistema de medición de difracción de rayos X.

Los difractogramas de rayos x analizados en esta tesis fueron obtenidos por un equipo difractómetro *Bruker D8 Advance* con radiación de las líneas de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), y con una potencia 40 kV y 30 mA; fueron colectados en un rango de $30-80^\circ$. El equipo de rayos X se encuentra ubicado en el Laboratorio de Materiales Funcionales a Nanoescala, del Departamento de Ciencias de los Materiales, FCFM, Universidad de Chile.

2.1.4. Espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDX)

La técnica de espectroscopia de rayos X dispersiva en energía, EDS o EDX (por su sigla en inglés *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*), es una técnica analítica usada para el estudio elemental de la caracterización química de una muestra. Se basa en la

interacción de un rayo electrónico con la materia, y sigue con el principio fundamental de que cada material tiene una única estructura atómica o molecular que permite brindar un único espectro [171]. La emisión de rayos X de la muestra es estimulada por el haz de electrones de alta energía (por ejemplo los que se producen en un sistema SEM) que es focalizado en la muestra. El electrón incidente excita a un electrón de una de las capas energéticas más profundas de un átomo, dejando allí un hueco. Luego, un electrón de otras energías mayores recombina con este hueco, y se emite un fotón con energía en la región de los rayos X. La intensidad y la energía de esta emisión se pueden medir con un espectrómetro de dispersión de energía. Luego, debido a que la energía de los rayos X es característica de la diferencia de energía entre los niveles internos del átomo emisor, el espectro EDX puede brindar la composición elemental de la muestra medida.

En esta tesis las caracterizaciones EDX se hicieron en los mismos equipos donde se tomaron imágenes SEM.

2.2. Caracterización Óptica

Muchas de las características principales de los semiconductores, como sus niveles energéticos, son estudiadas gracias a las diferentes técnicas de interacción de radiación óptica con la materia. Estas herramientas además brindan información sobre las aptitudes de un semiconductor para su aplicación en determinados dispositivos optoelectrónicos. Como en la caracterización estructural, no existe un único método destacado o fundamental para la caracterización óptica de un semiconductor, sino que todas ellas son complementarias, e igualmente contribuyen al conocimiento básico de la materia como de sus propiedades relevantes para su aplicación en dispositivos [183].

2.2.1. Fotoluminiscencia (FL)

La fotoluminiscencia (en inglés *Photoluminescence*, PL) es un fenómeno radiativo en el cual, a diferencia de otros procesos como la refracción, reflexión, o dispersión de la luz, intervienen transiciones electrónicas tras la interacción del material con radiación electromagnética (fotones). Se genera debido a la excitación óptica de un material, cuyos electrones excitados vuelven a su estado base recombinando radiativamente, emitiendo determinadas fotones de longitudes de onda propias del *gap* del semiconductor o de los estados electrónicos de defectos presentes en él. El material absorbe energía lumínica y re-irradia fotones con una energía que depende de las características de la iluminación incidente (frecuencia, vector de onda, potencia, etc.) y de la sustancia misma. Este fenómeno puede describirse en términos de mecánica cuántica como la excitación (inducida por el fotón incidente) de un electrón a un estado de mayor energía,

que al regresar a su estado original da lugar a la emisión de otro fotón con energía igual a la residual. FL es una técnica no destructiva sensible a la composición y configuración cristalina del material y por tanto a la presencia de impurezas, defectos, fallas estructurales y tensiones mecánicas en la estructura, entre otros aspectos. La espectroscopía de FL es una de las técnicas ópticas más usadas en la industria del semiconductor, ya que tiene una capacidad poderosa y sensitiva para encontrar impurezas y defectos en los semiconductores del grupo III-V de la tabla periódica (GaAs, por ejemplo) y, en algunos casos especiales, también en el Si, que afectan considerablemente la calidad del material y la performance del dispositivo. Como se discutió en la Introducción de esta tesis, una dada impureza produce un conjunto de características, que sirven como huella digital del tipo de impureza existente en el material en estudio. Incluso en un solo espectro de FL se pueden observar diferentes tipos de defectos. Esta técnica se usa para obtener una idea de la concentración de estos defectos y el grado de cristalinidad de una muestra, que puede reflejarse en el ancho medio de los picos, aunque no en forma cuantitativa. En algunos casos favorables, la FL puede determinar el *gap* de un semiconductor si se utiliza la excitación adecuada. Incluso, al estudiar compuestos ternarios donde la composición varía, los cambios en los espectros de FL se pueden correlacionar directamente con la composición de determinado material [183].

En un experimento de FL, la fuente de excitación puede ser cualquier tipo de láser cuya energía fotónica exceda la energía del *gap* del semiconductor a examinar y cuya potencia sea capaz de generar una buena señal. Existen muchos láseres comerciales que se usan con este fin, incluyendo los de He-Cd, He-Ne y los de Ar^+ , que son los que se emplean generalmente para el estudio de muestras de Si y $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. La potencia del láser no debe ser demasiado alta para evitar la descomposición o destrucción de la muestra. En el caso en que se quiera reducir la potencia debido a que en la muestra además de ser un semiconductor hay otro material más sensible, como complejos químicos o polímeros, se pueden usar filtros de atenuación a la salida del láser.

Una vez que el haz sale del láser, pasa por un sistema de espejos y lentes que sirven para dirigir y focalizar el haz sobre la muestra. Cuando el haz del láser llega a la muestra, con un *spot* de 1 mm de diámetro aproximadamente, se genera en el semiconductor el fenómeno físico de la excitación de electrones y de la emisión de la FL cuando los mismos relajan y vuelven a su estado fundamental. Esta emisión es recolectada luego a partir de otras lentes y llega al monocromador. Antes, existe un filtro para eliminar la señal de la reflexión difusa del láser en el espectro final.

En el monocromador, la señal se descompone en cada longitud de onda con su correspondiente intensidad. Un monocromador puede utilizar cualquiera de los fenómenos de refracción (utilizando un prisma) o de difracción (utilizando una red de difracción) para separar espacialmente los diferentes colores de la luz. Usualmente el monocromador cuenta con un mecanismo que permite dirigir el color seleccionado hacia una ranura

de salida, por donde el rayo de luz monocromático puede abandonar el dispositivo. Se considera que los espectros de FL tomados a temperaturas menores que a ambiente son las mejores, debido a que de esta manera se elimina la contribución de la excitación térmica de las cargas. Con esta variante de enfriado de la muestra se obtienen picos más finos y más fáciles de detectar. Además, al trabajar en bajas temperaturas, se elimina la contribución de las recombinaciones no radiativa del sistema en estudio, generando una alta eficiencia en el proceso de FL dando como resultado un crecimiento de la relación señal-ruido [184].

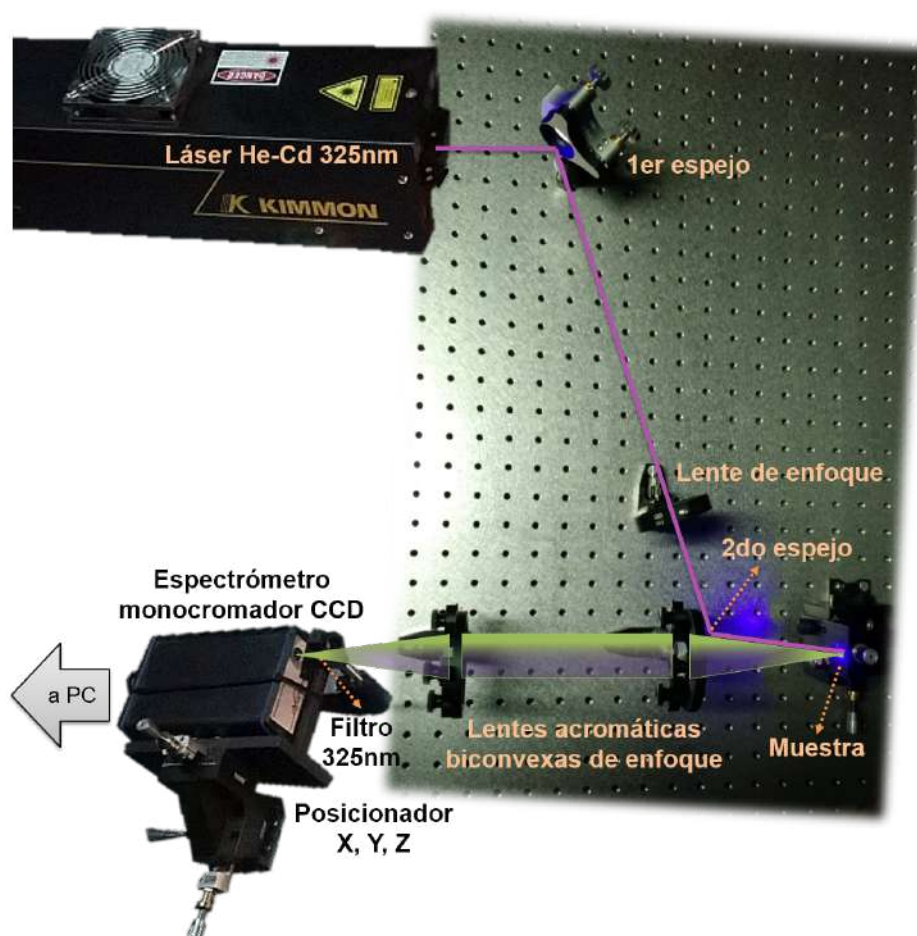


Figura 2.5: Esquema del sistema experimental utilizado en esta tesis para la toma de espectros de FL.

En la Figura 2.5 se presenta un esquema del sistema experimental utilizado en esta tesis para la toma de espectros de FL. Se emplea un láser de He-Cd, Modelo IK5452R-E de *Kimmon Koha Co.*, que genera radiación con dos posibles longitudes de onda, 325 nm, y 442 nm, con potencias de 15 y 86 mW respectivamente. Con la línea UV de 325 nm para la excitación (energía de excitación $\hbar\omega_{\text{exc}} = 3.815 \text{ eV}$) el área iluminada sobre la muestra es de $\sim 3 \text{ mm}^2$, esto implica una densidad de potencia de excitación de 5 mW/mm^2 ; por lo tanto, durante un experimento de FL de este Trabajo de Tesis la fluencia del láser fue de $\sim 8.2 \times 10^{15} \text{ fotones/s mm}^2$. La concentración de excitones

n_p puede estimarse usando la siguiente expresión [185]:

$$n_p = \frac{I_{\text{exc}}\tau}{\hbar\omega_{\text{exc}}d} \quad (2.2)$$

donde I_{exc} y $\hbar\omega_{\text{exc}}$ son la potencia y energía de los fotones del haz láser incidente respectivamente, d denota el espesor de la muestra (~ 60 nm para los nanohilos) y τ es el tiempo de vida media de los excitones, cuyo valor típico es de ~ 300 ps [48]. De acuerdo con esta Ecuación, la concentración de excitones al medir con una potencia de 5 mW/mm^2 es de aproximadamente $4.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, un valor bajo que permite asegurar que siempre se está trabajando fuera del régimen de emisión estimulada [186].

Se empleó una geometría de retrodispersión para la detección de la luz emitida por la muestra usando dos lentes acromáticas biconvexas para concentrar la luz sobre la rendija de entrada de un espectrómetro monocromador alta resolución [187] *AvaSpec-ULS3648 StarLine*, que posee una red de difracción y una cámara CCD (por su sigla en inglés *charge coupled device*), que se encarga de recolectar en un arreglo lineal de píxeles los fotones dispersados por la red de difracción. Cada píxel está posicionado y calibrado para detectar una determinada ventana de longitudes de onda, produciendo una señal eléctrica proporcional a la energía lumínica incidente. Todo este sistema experimental se encuentra en el Laboratorio de Física del Sólido, FACET, Universidad Nacional de Tucumán. Todos los espectros de FL se obtuvieron a temperatura ambiente, a presión atmosférica, y en aire, lo cual se pudo hacer debido a que se obtiene una muy buena señal de FL de las muestra. Los espectros que se muestran en esta tesis son siempre comparativos con respecto a alguna muestra que se considera referencia: se comparan intensidades y energías. Debido a esto no se consideró necesario realizar una corrección de los mismos mediante el uso de la función transferencia del sistema óptico experimental empleado en las mediciones.

2.3. Caracterización Superficial

2.3.1. Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones excitados por rayos X (XPS por su sigla en inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) fue desarrollada a mediados de 1960 en la Universidad de Uppsala, Suecia y fue conocida en un principio como espectroscopía electrónica para análisis químicos, o ESCA (por su sigla en inglés *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*). Actualmente es una de las técnicas más utilizadas a nivel mundial para estudiar la composición química de las superficies sólidas. Las razones para esta preferencia son esencialmente dos: la especificidad elemental y la sensibilidad a la superficie. La especificidad proviene directamente de la dependencia de las

energías de ligadura de los niveles internos con la “identidad atómica”, mientras que la sensibilidad superficial es consecuencia del camino libre medio corto, respecto de las distancias interatómicas típicas, de los electrones en la materia (para las energías típicas de trabajo recorren distancias en el rango de 10-30 Å), lo que implica que los electrones detectados se originaron casi exclusivamente en las capas atómicas más superficiales.

Un análisis por XPS, cuyo esquema se muestra en la Figura 2.6, consiste en irradiar en ultra alto vacío ($p < 10^{-10}$ mbar), con rayos X monoenergéticos de baja energía el sistema a estudiar, y posteriormente analizar la energía de los fotoelectrones emitidos desde la banda de valencia como así también desde algún nivel interno. Los electrones

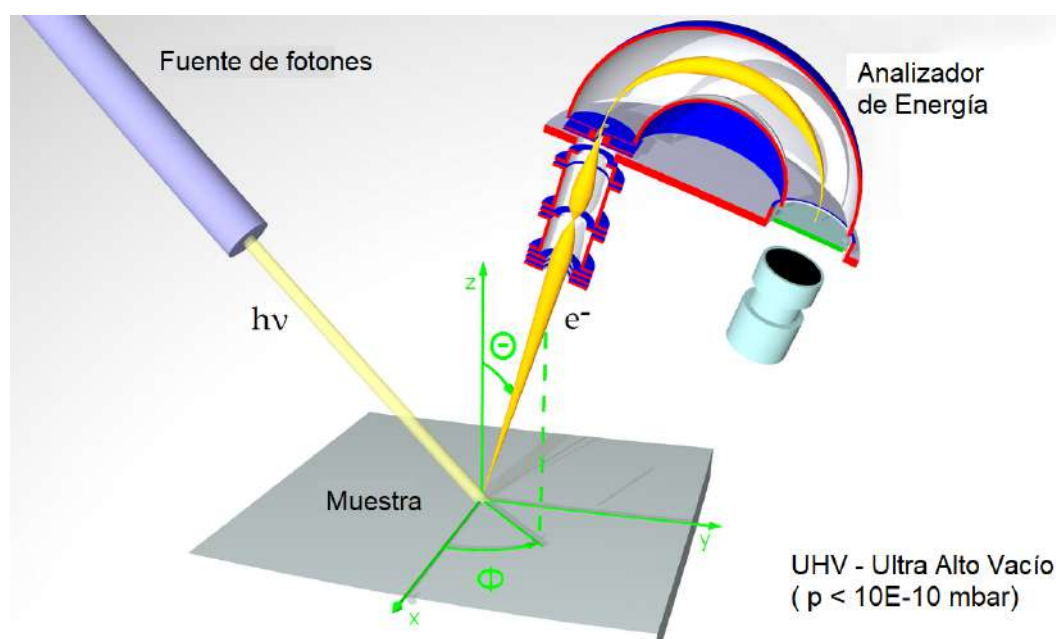


Figura 2.6: Esquema de un experimento XPS.

emitidos de los niveles internos permiten no sólo la identificación de los elementos presentes en el compuesto sino también, en muchos casos, distinguir entre átomos de la misma especie expuestos a diferentes condiciones químicas (fenómeno conocido como “corrimiento químico”) [188]. De esta forma, midiendo la energía cinética (KE por su sigla en inglés *kinetic energy*) de los electrones emitidos por el material se puede construir un espectro compuesto por una serie de picos, cada uno de los cuales se identifica con los números cuánticos del nivel desde el cual el electrón fue emitido. Si en el estado inicial el orbital desde el cual se emitirá el fotoelectrón se encuentra lleno no hay spin total, sin embargo el proceso de fotoemisión crea un electrón no apareado en el estado final. La interacción del momento del spin del electrón y el momento angular del orbital desde el cual fue emitido da lugar a dos estados de energía finales que difieren en su energía y degeneración. Este efecto recibe el nombre de “acoplamiento spin-órbita” y como consecuencia los orbitales p , d y f dan picos en forma de doblete en XPS, separados por una diferencia de energía ΔE y con una relación de intensidades Δh (los

orbitales s no presentan este efecto dado que no poseen momento angular orbital).

Teniendo en cuenta que la energía KE del fotoelectrón está relacionada con la energía del fotón incidente ($h\nu$) y la energía que lo ligaba al átomo (BE por su sigla en inglés *binding energy*) por la relación:

$$KE = h\nu - BE \quad (2.3)$$

cuanto mayor es el valor KE medido en el analizador, más externa es la capa de la cual provenía el electrón [189].

Además de identificar elementos y estados químicos, la espectroscopía XPS permite determinar la *concentración relativa* de átomos en una superficie, pues la intensidad de cualquier pico correspondiente a capas internas es proporcional al número de átomos en el volumen analizado. Cuando el material es homogéneo, el número de electrones emitidos por unidad de tiempo desde el nivel nl por los átomos X contenidos en una capa delgada dz a profundidad z por debajo de la superficie es:

$$dI_{X,nl} = F\Delta\Omega \left(\frac{d\sigma_{X,nl}}{d\Omega} \right) AdzN_X e^{-z/\lambda \cos(\vartheta)} T(KE) \quad (2.4)$$

donde F es el flujo de fotones, $\Delta\Omega$ el ángulo sólido de detección del analizador, $\frac{d\sigma_{x,nl}}{d\Omega}$ la sección eficaz diferencial de fotoionización, A el área de la muestra desde la cuál se colectan fotoelectrones, N_X la densidad de átomos X , $e^{-z/\lambda \cos(\vartheta)}$ la probabilidad de escape de los fotoelectrones desde la profundidad z con camino libre medio λ dentro del material, ϑ el ángulo entre la dirección de observación y la normal a la superficie, y $T(KE)$ la eficiencia del analizador.

Integrando la Ecuación (2.4) entre $z = 0$ y $z = \infty$ obtenemos

$$I_{X,nl} = F\Delta\Omega AS_{X,nl}N_X \quad (2.5)$$

en la que el factor de *sensibilidad atómica* $S_{X,nl}$ se define:

$$S_{X,nl} = \left(\frac{d\sigma_{X,nl}}{d\Omega} \right) \lambda(KE) T(KE) \quad (2.6)$$

La concentración relativa de dos elementos X e Y puede ser escrita en términos de la relación de intensidades entre los picos característicos de cada elemento:

$$\frac{N_X}{N_Y} = \frac{I_{X,nl}}{I_{Y,n'l'}} \frac{S_{Y,n'l'}}{S_{X,nl}} \quad (2.7)$$

Es posible obtener gran cantidad de información a partir del análisis de los picos de fotoemisión. Mientras la intensidad de los mismos da cuenta de concentraciones

relativas y cubrimientos en la superficie, su posición y ancho permiten conocer el entorno químico (como así también los estados de oxidación), y el orden en la superficie, respectivamente.

En este trabajo, las mediciones XPS se realizaron utilizando un analizador electrostático hemiesférico *Phoibos, SPECS* de 150 mm y la línea de radiación monocromática $\text{AlK}\alpha$ ($h\nu = 1486.7 \text{ eV}$). La presión de base en la cámara de análisis se mantuvo en el rango de 10^{-10} mbar. Los rayos X inciden a 50° de la normal de la superficie, y se analizaron los fotoelectrones emitidos a $\pm 5^\circ$ de la normal a la superficie. Se utilizaron energías de paso de 30 eV para los espectros de exploración y 10 eV para los espectros en detalle. La escala de energía de ligadura se calibró usando los picos $\text{Cu}2p_{3/2}$ a 932.7 eV [190] y $\text{Au}4f$ a 84 eV [191]. La posición del nivel de Fermi se determinó a partir de mediciones del borde de la banda de valencia en muestras metálicas (típicamente Au o Cu). Ver detalles en el Apéndice A.

2.3.2. Microscopía de Fuerza Atómica Conductiva (C-AFM)

La microscopía de fuerza atómica o AFM (por su sigla en inglés *Atomic Force Microscopy*) es un tipo de microscopía por barrido de sonda de muy alta resolución, llegando incluso al orden de las fracciones de nanómetro, superando más de 1000 veces el límite óptico de difracción. La información es obtenida al “sentir” o “tocar” la superficie de la muestra con una punta mecánica controlada por un sistema piezoeléctrico que permite movimientos pequeños y precisos. El microscopio de fuerza atómica ha sido esencial en el desarrollo de la nanotecnología, para la caracterización y visualización de muestras a dimensiones nanométricas.

El AFM tiene tres funciones principales: medición de fuerza, captura de imágenes y manipulación a escala nanométrica.

En medición de fuerza, los AFM se pueden utilizar para medir las fuerzas entre la sonda y la muestra en función de la separación entre ambas. Esto se puede aplicar para realizar espectroscopía de fuerza, para medir propiedades mecánicas de la muestra, como el módulo de Young, medir rigidez, etc.

Para obtener imágenes, la reacción de la sonda a las fuerzas atómicas que impone la muestra sobre ella puede usarse para formar una imagen de alta resolución de la forma tridimensional (topografía) de la superficie de una muestra.

En el modo de manipulación, las fuerzas entre la punta y la muestra también se pueden utilizar para cambiar las propiedades de ésta de forma controlada. Los ejemplos de esto incluyen la manipulación atómica, la litografía con sonda de barrido y la estimulación local de células, entre otros.

Simultáneamente con la adquisición de imágenes topográficas, otras propiedades de la muestra pueden medirse localmente a menudo con resolución similar. Algunos ejem-

plos son propiedades mecánicas como rigidez o resistencia a la adhesión y propiedades eléctricas tales como conductividad o potencial de superficie. De hecho, la mayoría de las técnicas de microscopía por barrido de sonda son extensiones de AFM que utilizan esta modalidad.

Un microscopio de fuerza atómica, cuyo esquema se detalla en la Figura 2.7, consiste en un soporte llamado *cantilever* con una punta afilada (sonda) en su extremo que se utiliza para escanear la superficie de la muestra. El *cantilever* es típicamente de silicio o nitruro de silicio con un radio de curvatura de la punta del orden de los nanómetros. Cuando la punta se acerca a la superficie de una muestra, las fuerzas entre ambas

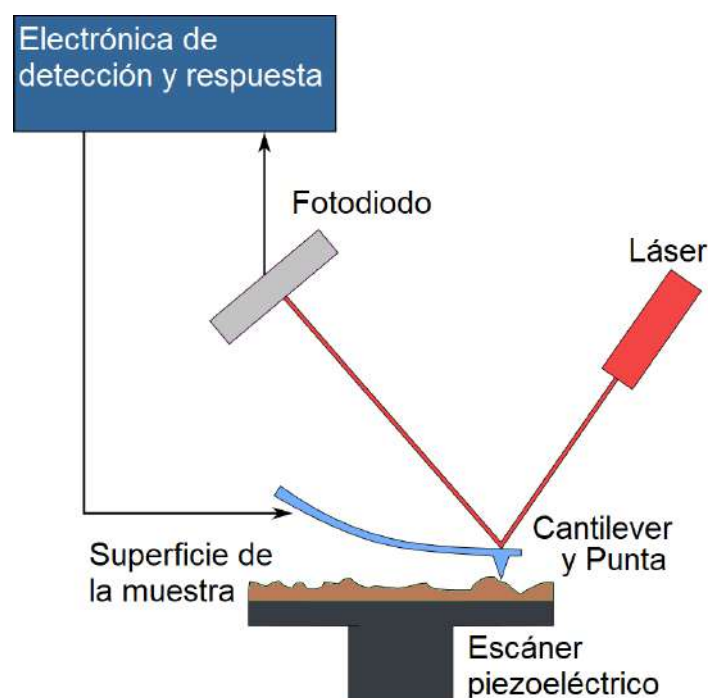


Figura 2.7: Diagrama del microscopio de fuerza atómica. A medida que el *cantilever* se deforma debido a su interacción con la superficie, también se desplaza la reflexión del rayo láser sobre la superficie del fotodiodo.

conducen a una desviación del *cantilever* según la Ley de Hooke [192]. Dependiendo de la situación, las fuerzas que se miden en el AFM incluyen la fuerza de contacto mecánico, las fuerzas de Van der Waals, las fuerzas capilares, fuerzas electrostáticas, magnéticas (en el caso del microscopio de fuerza magnética MFM), fuerzas de Casimir, fuerzas de solvatación, etc.

El AFM se puede operar en varios modos, dependiendo de la aplicación. En general, los modos de imagen posibles se dividen en modos estáticos (también llamados “de contacto”) y en una variedad de modos dinámicos (“sin contacto” o “*tapping*”) en los que el *cantilever* vibra u oscila a una frecuencia determinada [193].

En el **modo de contacto**, la punta se “arrastra” a través de la superficie de la muestra y los contornos de la superficie se miden a partir de la desviación del *cantilever*

directamente o, más comúnmente, usando la señal de retroalimentación requerida para mantener el *cantilever* en una posición constante. Debido a que la medición de una señal estática es propensa al ruido y la deriva, los *cantilevers* de baja rigidez (es decir, con una constante de restitución baja) se utilizan para lograr una señal de desviación lo suficientemente grande, mientras se mantiene baja la fuerza de interacción. Cerca de la superficie de la muestra, las fuerzas atractivas pueden ser bastante intensas, lo que hace que la punta “se ajuste” a la superficie. Por lo tanto, el modo de contacto del AFM casi siempre se realiza a una profundidad donde la fuerza total es repulsiva, es decir, en “firme contacto” con la superficie sólida.

En condiciones ambientales, la mayoría de las muestras desarrollan una capa de menisco líquido. Debido a esto, mantener la punta de la sonda lo suficientemente cerca de la muestra para que las fuerzas de corto alcance se vuelvan detectables a la vez que se busca evitar que la punta se pegue a la superficie presenta un problema importante para el modo de contacto en condiciones ambientales. El **modo de contacto dinámico** (también llamado contacto intermitente, modo de CA o *tapping mode*) se desarrolló para evitar este problema [194]. Hoy en día, el modo de *tapping* es el modo AFM utilizado con mayor frecuencia cuando se opera en condiciones ambientales o en líquidos. En este modo el *cantilever* oscila hacia arriba y hacia abajo en o cerca de su frecuencia de resonancia. Esta oscilación se logra comúnmente con un pequeño elemento piezoeléctrico en el soporte del *cantilever*, pero otras posibilidades incluyen un campo magnético de CA (con *cantilevers* magnéticos), *cantilevers* piezoeléctricos o calentamiento periódico con un rayo láser modulado. La amplitud de esta oscilación generalmente varía de varios nm a 200 nm. En el modo de *tapping* la frecuencia y la amplitud de la señal de activación se mantienen constantes, lo que lleva a una amplitud constante de oscilación en el *cantilever* siempre que no haya deriva o interacción con la superficie. La interacción de las fuerzas que actúan sobre el *cantilever* cuando la punta se acerca a la superficie, las fuerzas de Van der Waals, las interacciones dipolo-dipolo, las fuerzas electrostáticas, etc. hacen que la amplitud de la oscilación del *cantilever* cambie (generalmente disminuye) a medida que la punta se acerca a la muestra. Esta amplitud se utiliza como el parámetro que indica al sistema mecánico-eléctrico cómo controlar la altura para mantener una amplitud de oscilación establecida a medida que el *cantilever* escanea sobre la muestra. Por lo tanto, se obtiene una imagen de AFM a partir de la fuerza generada por los contactos intermitentes entre la punta con la superficie de la muestra [195].

A pesar de que las fuerzas máximas o “de pico” (*peak forces*) aplicadas durante la parte de contacto de la oscilación pueden ser mucho más altas que las que se usan normalmente en el modo de contacto, el modo de *tapping* generalmente disminuye el daño causado a la superficie y la punta en comparación con la cantidad sufrida en modo contacto. Esto se puede explicar por la corta duración de la fuerza aplicada y porque

las fuerzas laterales entre la punta y la muestra son significativamente más bajas en el modo de *tapping* que en el de contacto.

En el **modo sin contacto** del AFM el *cantilever* no contacta con la superficie de la muestra. En cambio oscila en su frecuencia resonante (modulación de frecuencia) o justo arriba (modulación de amplitud) donde la amplitud de la oscilación suele ser de unos pocos nanómetros (< 10 nm) hasta unos pocos picómetros [196]. Las fuerzas de Van der Waals, que son más intensas de 1 nm a 10 nm por encima de la superficie, o cualquier otra fuerza de largo alcance que se extienda sobre la superficie actúa para disminuir la frecuencia de resonancia del *cantilever*. Esta disminución, combinada con el sistema de realimentación en bucle, mantiene una amplitud o frecuencia de oscilación constante al ajustar la distancia promedio entre la punta y la muestra. La medición de la distancia punta-muestra para cada posición (x,y) permite que el software de escaneo construya una imagen topográfica de la superficie de la muestra.

El C-AFM es un AFM convencional que opera en un régimen de contacto utilizando un *cantilever* y una punta conductiva [197, 198]. La Figura 2.8 presenta un esquema de la configuración de un C-AFM. Además de la técnica de escaneo y detección de un AFM

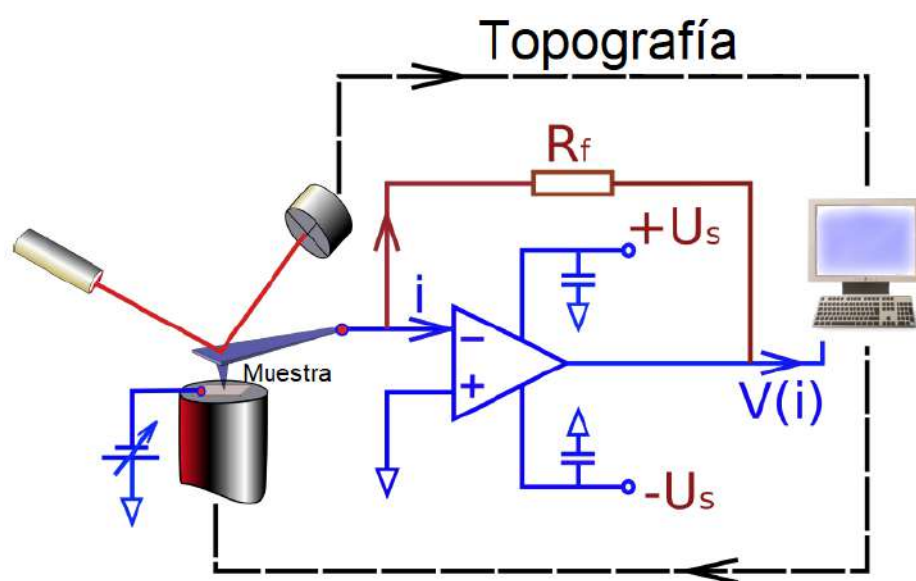


Figura 2.8: Dibujo esquemático de la configuración de un C-AFM.

convencional, esta configuración emplea una sonda de AFM conductora, una fuente de voltaje externa y un amplificador de corriente conectado a la punta del AFM. El voltaje se aplica entre la punta del AFM conductor y la muestra para obtener la información eléctrica deseada. La corriente resultante se mide utilizando un amplificador altamente sensible como un convertidor de corriente a voltaje. La amplificación es especialmente importante para muestras con alta resistencia o incluso con comportamiento aislante, donde las corrientes medidas pueden ser tan bajas como varios femto o picoamperes. La técnica de C-AFM se parece mucho a la microscopía de efecto túnel (STM por su sigla

en inglés *Scanning Tunneling Microscopy*) por usar técnicas similares para adquirir la señal eléctrica. Sin embargo, **hay una diferencia fundamental** en el principio de operación, puesto que, en contraste con el STM, el C-AFM mide la señal de corriente completamente independiente de la topografía que se registra simultáneamente a través de la desviación del *cantilever*. Para obtener una caída de potencial y corriente a lo largo de la muestra, el voltaje externo (también llamado “voltaje de *bias*” se aplica sobre la muestra (en principio podría aplicarse sobre la punta pero esto raramente se usa). También vale la pena observar que el contacto con la muestra debe ser preferentemente óhmico, de lo contrario la influencia de la barrera adicional debe considerarse cuidadosamente. El rango comúnmente utilizado para el voltaje aplicado es de ± 10 V. La aplicación de voltajes más altos es posible utilizando fuentes de voltaje externas, aunque se debe implementar una protección adicional al circuito.

La señal de corriente se amplifica y se convierte en una señal de voltaje mediante un electrómetro o un amplificador logarítmico, dependiendo del rango de magnitud de corriente deseado. La principal diferencia entre estos dos amplificadores es el circuito de realimentación. En el caso del electrómetro, la realimentación se realiza a través de la resistencia R_f (ver Figura 2.8), mientras que un amplificador logarítmico utiliza un elemento no lineal (diodo) para este propósito. La señal de voltaje es más conveniente de tratar, ya que se puede convertir fácilmente a una forma digital utilizando un conversor analógico-digital (ADC por su sigla *Analog-to-Digital Converter*). Por lo general, la electrónica AFM proporciona varios canales de entrada/salida de voltaje equipados con ADC de alta resolución, que son apropiados tanto para la adquisición de la señal de corriente y la polarización de la muestra.

Las mediciones C-AFM en este trabajo de tesis se realizaron en el Instituto de Física de la Academia de Ciencias de la República Checa durante una capacitación en Micro y Nanotecnologías con una beca otorgada por el Programa para el Fortalecimiento de la Competitividad de las PyMES y Creación de Empleo en Argentina de la plataforma NANOPYMES de la Unión Europea y el Ministerio de Ciencia y Tecnología de la Nación Argentina. Se utilizó un microscopio AFM marca *Bruker* y todas las mediciones se hicieron en condición ambiente. Los mapas de topografía se tomaron en modo *peak force tapping* mientras que la conductividad se estudió usando el modo *peak force TUNA* [199]. Las mediciones de topografía de alta resolución se realizaron en modo QNM (*Quantitative Nanomechanical Mapping*) [200]. Respecto de las puntas, las primeras mediciones exploratorias de las muestras se realizaron utilizando puntas *DDESP-FM* (puntas de diamante dopado para asegurar la conductividad) mientras que para la mayoría de los experimentos C-AFM se utilizaron luego puntas *HA_FM/Pt* (*High Accuracy Force Modulation*) recubiertas de platino para asegurar una buena conductividad. Finalmente los mapas de topografía en modo QNM (sin mapas de conductividad) se realizaron con puntas cónicas ultra delgadas *Aspire CT300*. Las características de todas

estas puntas y sus respectivos *cantilever* se pueden consultar en el Apéndice [B](#).

The background of the slide is a high-magnification scanning electron micrograph (SEM) showing a dense network of thin, needle-like nanowires. These nanowires are grown on a carbonaceous substrate, which appears as a dark, textured surface. The nanowires are oriented in various directions, creating a complex, interwoven pattern. The overall color scheme is dominated by shades of blue and grey, with the nanowires appearing as lighter, fibrous structures against the darker background.

CAPÍTULO 3

**Crecimiento de nanohilos de
ZnO sobre sustratos
carbonosos y transferencia
orientada en seco**

Capítulo 3

Crecimiento de NHs de ZnO sobre sustratos carbonosos y transferencia orientada en seco

“Un jardinero no debe ser impaciente. Las flores necesitan tiempo para desarrollarse; si se intenta apresurar su crecimiento, se les hace más mal que bien. Se las puede proteger contra los elementos, se les puede dar de comer y de beber, pero no resulta difícil matarlas si se les proporciona demasiada comida o bebidas demasiado fuertes. Ellas responden a la simpatía; son capaces de soportar tratamientos extremadamente duros. En resumen, se parecen mucho a los seres humanos.”

— Alexander Fleming

En el presente capítulo se describen los principales mecanismos físico-químicos implicados en el crecimiento de nanohilos de ZnO por transporte en fase vapor. Se discuten las ventajas y desventajas del uso de sustratos semiconductores como silicio, y se presentan nuevos sustratos basados en carbono como alternativa: grafito compactado y fibras industriales de carbono. Utilizando microscopía SEM y difracción de rayos X se comparan los NHs obtenidos en cada tipo de sustrato. Finalmente, se analizan métodos para transferir los nanohilos desde los sustratos de carbono hacia otros sustratos para su posterior análisis y se diseña un mecanismo de transferencia orientada en seco para los nanohilos crecidos sobre las fibras de carbono.

3.1. Introducción al crecimiento de NHs de ZnO sobre sustratos carbonosos

El uso de estructuras de baja dimensionalidad es un factor tecnológico clave para la creación de nuevos dispositivos funcionales que se benefician de su gran relación superficie-volumen. En este aspecto, los nanohilos (NHs) de ZnO han sido objeto de creciente interés en los últimos años debido a su potencial en futuras aplicaciones tecnológicas como nuevos dispositivos electrónicos, fotónicos, optoelectrónicos y de detección [201]. Aunque se han explorado diversas técnicas de fabricación de NHs, una de las más populares es la de transporte y deposición en fase vapor (VTD por su sigla en inglés *Vapour Transport and Deposition* sobre sustratos sembrados con Au [156]. Este proceso consiste en esencia, en la generación y posterior transporte (con gases inertes) de gases ricos en Zn y O, que reaccionan entre ellos y condensan sobre un sustrato en forma de nanoestructuras de ZnO. El Au es necesario al crecer sobre Si y otros sustratos monocristalinos dado que posibilita el crecimiento de los NHs sobre ellos. En esta técnica hay dos cuestiones claves: la manera en que los gases fuente son generados, y el mecanismo de crecimiento de las nanoestructuras.

Respecto del primer punto, la producción de los vapores precursores puede darse de diversas maneras y a diferentes temperaturas [8], y puesto que uno de los principales objetivos de la industria nanotecnológica es conseguir el crecimiento de NHs en sustratos económicos y a bajas temperaturas, una técnica común para la reducción de la temperatura del proceso de síntesis de nanoestructuras de ZnO por VTD es la realización de una mezcla de polvos de alta pureza de ZnO y de C en atmósfera de O₂, y calentar el sistema entre 800 °C y 1100 °C, temperatura a la cual el grafito reduce al ZnO y se producen vapores abundantes en Zn y en CO/CO₂, mediante la llamada “reacción carbotérmica” [202] que puede describirse de la siguiente manera:

1. $\text{ZnO(s)} + \text{C(s)} \rightarrow \text{Zn(g)} + \text{CO(g)}$
2. $\text{ZnO(s)} + (1-x)\text{C(s)} \rightarrow \text{ZnO}_x\text{(g)} + (1-x)\text{CO(g)}$
3. $\text{ZnO(s)} + \text{CO(g)} \rightarrow \text{Zn(g)} + \text{CO}_2\text{(g)}$

En las reacciones 1. y 2. se generan vapores ricos en Zn (además de CO y CO₂) que son transportados por gases inertes hacia la ubicación del sustratos. Los vapores ricos en Zn luego condensan sobre el sustrato y reaccionan con átomos de O para formar los nanocristales de ZnO, mientras que las moléculas de CO/CO₂, dada su gran estabilidad, son esencialmente arrastradas por el gas inerte y evacuadas del sistema. El O₂ sirve para compensar, en forma controlada, el oxígeno perdido en la reacción carbotérmica. Esto es muy útil, ya que la presión de vapor de Zn y por lo tanto las condiciones de crecimiento pueden ser controladas con una temperatura de reacción que es mucho

menor que la requerida de otro modo. Sin embargo, aunque la reducción carbotérmica se ha utilizado muy a menudo, no todas las implicaciones de la participación de C en la fabricación de NHs de ZnO se han estudiado a fondo [202].

Respecto del segundo punto importante, pueden encontrarse descripciones muy detalladas respecto del mecanismo de crecimiento de nanohilos sobre sustratos de Si precatalizado con Au en las Tesis Doctorales del Dr. Gustavo Grinblat y la Dra. Nadia Celeste Vega [167, 203]. Allí se analizan exhaustivamente todos los detalles y parámetros (flujo de gases, temperatura de crecimiento, distancia entre los polvos fuente y los sustratos, etc.) que dan lugar a nanohilos de alta calidad cristalina, con longitudes de $\sim 2\ \mu\text{m}$ y diámetros entre 40 nm y 80 nm, cuyas propiedades y aplicaciones en dispositivos han sido ampliamente estudiadas. Si bien se necesita una mejor comprensión del proceso de crecimiento, existen importantes aspectos prácticos relativos a las diversas aplicaciones potenciales de los nanohilos de ZnO que hacen de esta técnica de crecimiento la más utilizada en el grupo de investigación donde se llevó a cabo esta Tesis Doctoral. De aquí en adelante se referirá como “**nanohilos convencionales**” a aquellos crecidos como se describe en [167, 203], y que tienen la morfología que se observa en la Figura 3.1 correspondiente a NHs crecidos sobre Si precatalizado con Au.

La Figura 3.1a presenta una vista superior de la muestra, en donde se observa una alta densidad de nanohilos con diámetro $\sim 60\ \text{nm}$, y sección hexagonal como se destaca en el recuadro de la imagen, indicando que el crecimiento se produce a lo largo del eje c de la estructura wurtzita. Un corte transversal de la muestra (Figura 3.1b) permite distinguir un crecimiento preferencialmente perpendicular al sustrato, con NHs de hasta $\sim 2\ \mu\text{m}$ de largo. Puede notarse de esta imagen una *capa base nanoestructurada* de ZnO de $\sim 1\ \mu\text{m}$ de espesor debajo de los mismos. Esta capa base de ZnO representa un problema puesto que al estudiar los NHs con técnicas sensibles a la superficie, parte de la información medida corresponderá a este “bulk” de ZnO y no estará directamente asociada a la nanoestructuración del material. Siendo que el objetivo de esta Tesis es el de ser capaces de estudiar las propiedades de superficie en nanoestructuras de ZnO, buscando comprender los fenómenos fisicoquímicos de importancia en procesos superficiales (mapear estados electrónicos, identificar la presencia de estados de superficie, estudiar composición química, morfología, presencia de reconstrucciones superficiales, procesos de intercambio y catálisis, etc.), surge la necesidad de disponer de NHs de ZnO **sin capa base**, ya sea desde su crecimiento (cambiando a otros sustratos distintos del Si) o a partir de la transferencia de los NHs desde el sustrato de crecimiento.

En este contexto, los dispositivos de nanohilos crecidos sobre sustratos basados en carbono aparecen como una solución prometedora [204–206] por dos razones principales: no es necesario precatalizar la superficie con Au (eliminando la presencia de este material en las muestras), y en muchos de estos sistemas se observa que los nanohilos

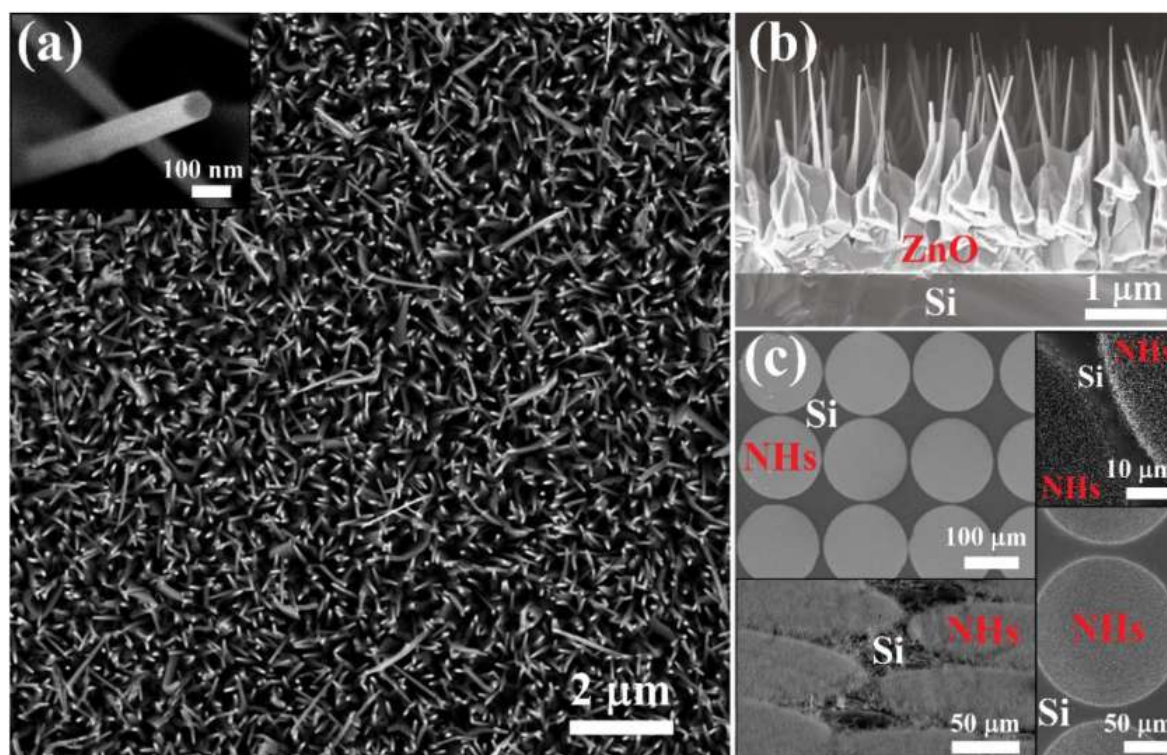


Figura 3.1: Imágenes SEM de NHs de ZnO fabricados sobre Si precatalizado con Au. En (a) se exhibe una vista superior de la muestra, con un recuadro de mayor magnificación en donde se distingue la sección hexagonal de un NH. (b) expone un corte transversal de la muestra en (a), en donde se distingue una capa base de ZnO por debajo de los NHs, y una orientación preferencial vertical para su formación. (c) muestra el resultado de fabricación de NHs sobre un sustrato en que el recubrimiento con nanopartículas se realizó sólo en determinadas regiones (círculos de $150\ \mu\text{m}$ de diámetro). Se observa que únicamente en esas zonas hubo desarrollo de NHs, remarcando la necesidad del nanocatalizador. Los recuadros laterales exponen imágenes de mayor magnificación y el panel inferior muestra una vista en incidencia rasante (30°). Fuente: Tesis Doctoral del Dr. Gustavo Grinblat [167].

crecen directamente sobre la superficie de carbono sin presencia de una capa base de ZnO [207, 208], facilitando así no sólo el estudio de sus propiedades, sino también la transferencia hacia otros sustratos. En [207] el crecimiento de nanohilos sobre sustratos carbonosos se explica mediante el esquema de la Figura 3.2.

El vapor de Zn generado a partir de la reacción carbotérmica de ZnO en la zona de alta temperatura es transportado por el gas inerte hacia la zona de menor temperatura donde se encuentran los sustratos carbonosos, y los átomos de Zn son oxidados como se muestra en la Figura 3.2(a,b). La continua difusión y colisiones entre moléculas de ZnO podría dar lugar a la formación de clústeres de ZnO sobre la superficie del carbono amorfo, además, puede ocurrir la nucleación del ZnO cuando el tamaño de los clústeres alcanza el de un núcleo crítico como se muestra en la Figura 3.2(c). Hay que tener en cuenta que el ZnO y el C son inmiscibles [209] y se repelen mutuamente. La gran área interfacial entre la superficie del carbono y los núcleos de ZnO es energéticamente desfavorable cuando los núcleos crecen gradualmente al atrapar las moléculas de ZnO que difunden por la superficie. Para minimizar la energía de la interfaz, ocurre el

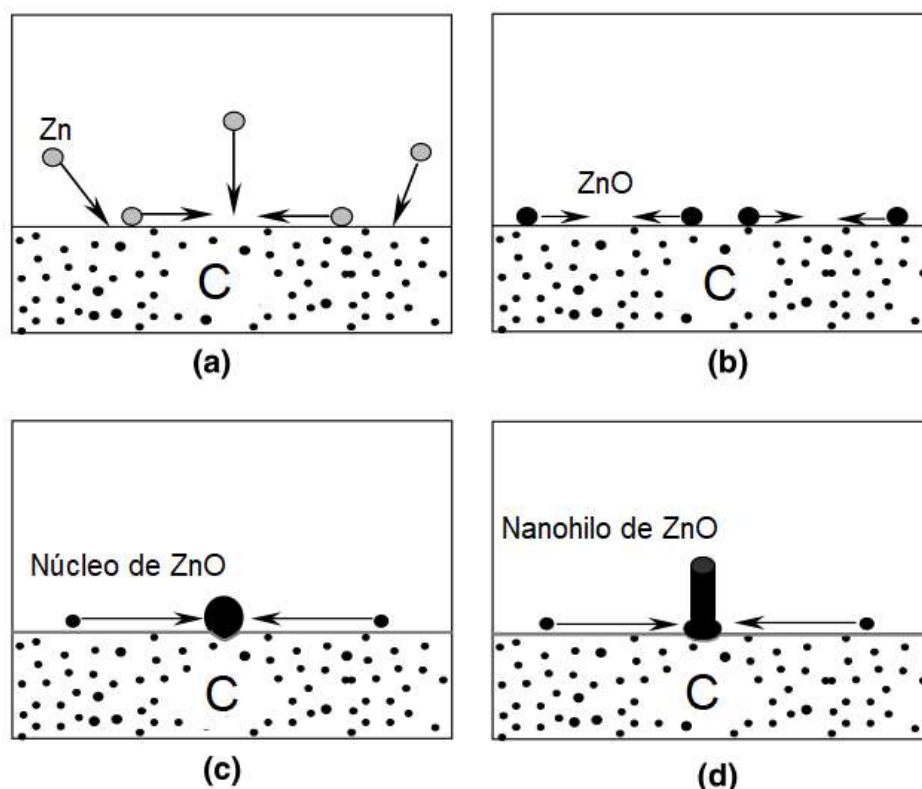


Figura 3.2: Ilustración esquemática de la nucleación y crecimiento de nanohilos de ZnO sobre un sustrato basado en carbono. (a) Deposición del vapor de ZnO sobre el C. (b) Oxidación del Zn y difusión del ZnO sobre la superficie. (c) Nucleación del ZnO. (d) Crecimiento orientado del núcleo de ZnO dando lugar a la formación del nanohilo.

crecimiento orientado de los núcleos de ZnO sobre la superficie de C, que eventualmente lleva a la formación de nanohilos de ZnO como se muestra en la Figura 3.2(d).

En este Capítulo se presenta una descripción detallada del crecimiento de nanohilos de ZnO sobre tres tipos distintos de sustratos basados en carbono: grafito compactado, pastillas de grafito y fibras de carbono, mediante el método de transporte de vapor en un tubo de cuarzo (1 m de largo y 3.4 cm de diámetro externo) en vacío primario, dentro de un horno tubular bajo flujo estable de Ar y O₂ de alta pureza (99.999 %, 125 sccm y 8 sccm respectivamente) (parámetros óptimos para el crecimiento de NHs sobre Si [167, 203]). El Ar actúa como gas transportador mientras que el O₂ compensa las vacancias de oxígeno que pueden generarse durante el crecimiento de las nanoestructuras de ZnO [163]. Las primeras muestras y ensayos se hicieron en el horno tubular “tipo libro” del Laboratorio de Nanomateriales y Propiedades Dieléctricas (LNPD) y luego se utilizó el horno tubular del Laboratorio de Física del Sólido (LAFISO) de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología de la Universidad Nacional de Tucumán; ambos difieren levemente en sus características y en las condiciones óptimas de crecimiento, lo que se discutirá oportunamente. Como polvos fuente se utilizaron ZnO y grafito de alta pureza 99.99 % (de Sigma-Aldrich) en una proporción de masas 1 : 1 y se colocaron en un crisol de alúmina en el punto de mayor temperatura del horno, que se elevó a 1100 °C en 40 min y

se mantuvo constante durante 30 utilizando un controlador de temperatura *DHACEL DH101*, generando así vapores ricos en Zn que fueron transportados por el flujo $\text{Ar}+\text{O}_2$ de la fuente ZnO+grafito hacia los sustratos de carbono. Para los sustratos de grafito compactado y las pastillas de grafito se utilizó polvo fino de grafito compactado extra puro con un tamaño de partícula $< 50 \mu\text{m}$ de la empresa Merck, mientras que las fibras de carbón (de $5 \mu\text{m}$ de diámetro) se obtuvieron a partir de una membrana industrial de adquisición comercial. En todos los casos se colocaron a una distancia de $\sim 26 \text{ cm}$ en el sentido del flujo de gases sobre otro crisol de alúmina. En esta posición la temperatura máxima es menor que en la fuente debido al perfil natural del gradiente de temperatura a lo largo del tubo [156, 210] ($\sim 900^\circ\text{C}$), lo que promueve la sobresaturación de vapores precursores de Zn, seguido de su condensación sobre el sustrato de grafito, su oxidación y posterior crecimiento de nanoestructuras de ZnO. Al final del ciclo el flujo de gas, el bombeo de vacío y la alimentación eléctrica del horno se interrumpen simultáneamente, dejando enfriar todo el sistema hasta temperatura ambiente antes de la exposición de los productos finales a la atmósfera (el horno libro del LNPD permite interrumpir el crecimiento de forma abrupta mediante enfriamiento rápido al abrirlo).

En este Capítulo, además, se estudia la morfología de los NHs obtenidos sobre los sustratos carbonosos y su dependencia con los parámetros de crecimiento. Se discute un mecanismo de transferencia de nanohilos por medio de ultrasonido y finalmente se presenta la caracterización y optimización de un prototipo de dispositivo para la transferencia orientada en seco de nanohilos de ZnO.

3.2. Crecimiento de NHs de ZnO sobre grafito compactado en horno tipo libro

Puesto que al comienzo de la realización de esta tesis este horno era prácticamente nuevo, se comenzó identificando todos los componentes del circuito de vacío flujo de gases (Figura 3.3). A diferencia del horno del LAFISO, éste posee dos calentadores, ubicados a 30 cm uno del otro en las posiciones T_{IZQ} y T_{DCHA} de la Figura 3.3, cada uno con su respectiva termocupla y controlador de temperatura.

Se estudió la evolución de la temperatura al poner potencia únicamente sobre el calentador de la izquierda, y luego poniendo potencia en ambos (Figura 3.4). Se observa que una vez alcanzada la temperatura de trabajo $\sim 1100^\circ\text{C}$ en la parte “caliente” del horno, la posición derecha permanece a una temperatura de alrededor de 400°C .

Además de permitir interrumpir el crecimiento de las muestras de forma abrupta gracias a su sistema de apertura tipo libro, este horno permite “controlar” el momento donde comienza el crecimiento de los nanohilos al empujar el crisol con los polvos fuente al punto de máxima temperatura utilizando una varilla de cuarzo dispuesta a tal fin.

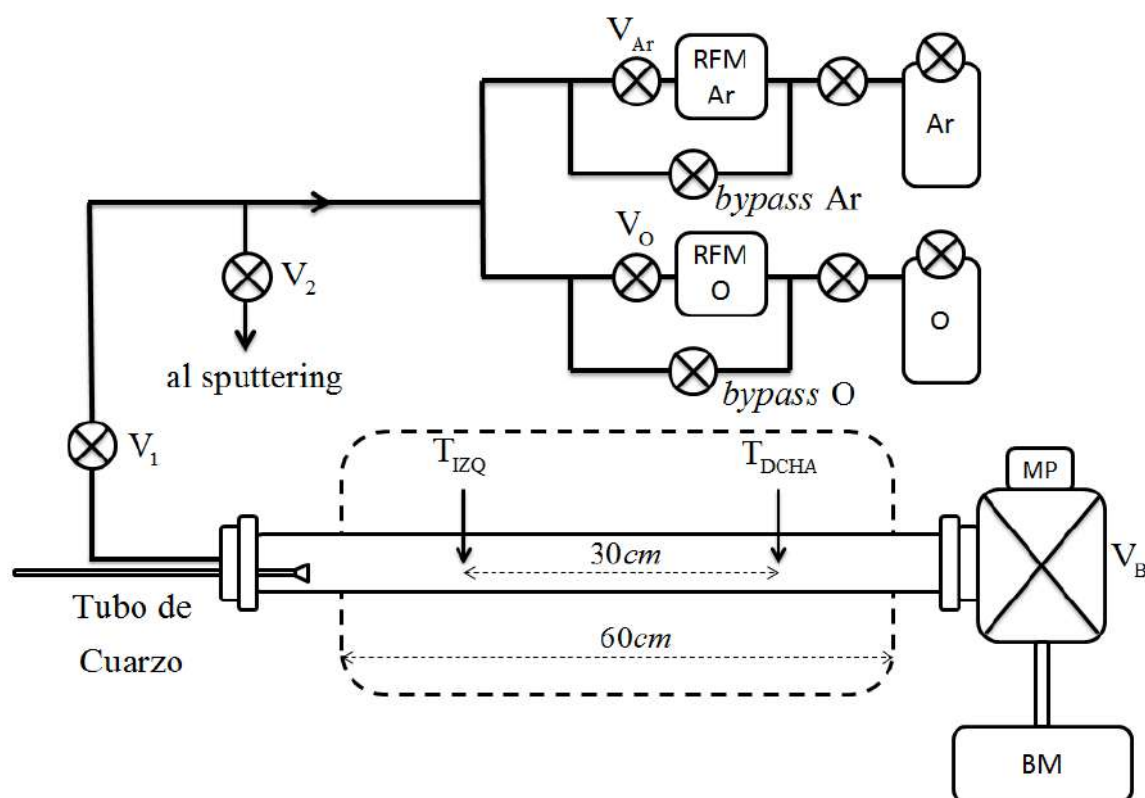


Figura 3.3: Esquema del circuito de vacío y gases para el horno tipo libro.

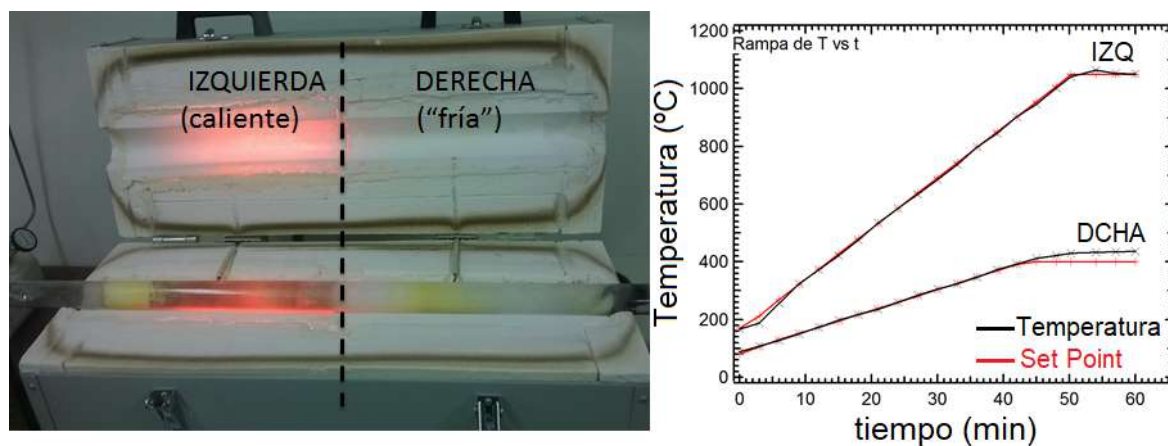


Figura 3.4: Posiciones de Alta y Baja Temperatura del horno tipo libro. Se muestran las curvas de calibración de las rampas de temperatura

Las primeras pruebas de crecimiento se hicieron sobre polvo de grafito (sin compactar), variando la posición del crisol respecto de T_{IZQ} , como se muestra en la Figura 3.5.

Se observa que el ZnO se deposita sobre el grafito formando “laminillas” delgadas cuyo color varía desde gris claro hasta gris oscuro azulado. Con el objetivo de eliminar el grafito y obtener nanoestructuras de ZnO “libres” se dejó oxidar las muestras a 700 °C en atmósfera de oxígeno durante 2 horas como se describe en [205]. Contrariamente a lo esperado, se encontró que luego de la oxidación gran parte del ZnO depositado había

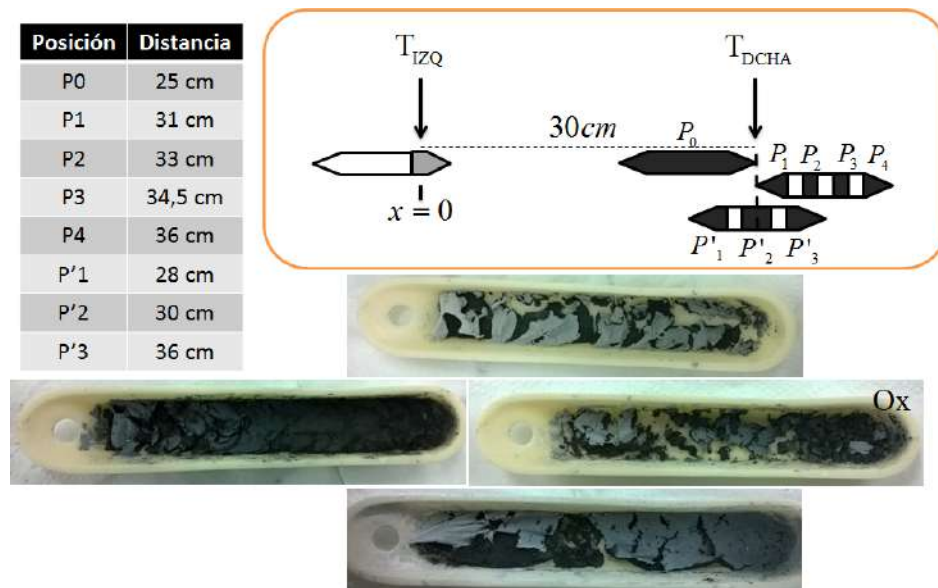


Figura 3.5: ZnO sobre polvo de grafito para distintas posiciones del crisol sustrato.

“desaparecido” junto con el grafito. Por lo que se encontró luego en la bibliografía, esto es muy común puesto que el grafito tiende a oxidarse a expensas del ZnO depositado en su superficie.

Utilizando microscopía SEM se estudiaron las características de las nanoestructuras obtenidas en cada posición de la Figura 3.5:

- Primera configuración: todo el crisol en posición anterior a la termocupla derecha

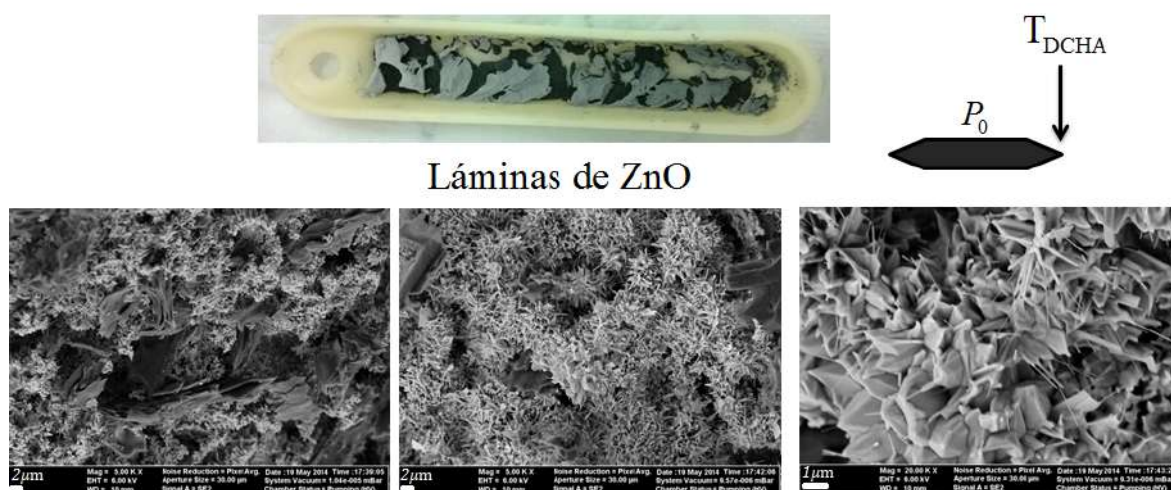


Figura 3.6: Imágenes SEM de los resultados al crecer nanoestructuras de ZnO sobre polvo de grafito en la primera configuración: todo el crisol en posición anterior a la termocupla derecha.

Al colocar todo el crisol de sustrato a menor distancia de la zona de alta temperatura en la cual se encuentran los polvos fuente, se favorece el crecimiento de paredes nanoestructuradas tipo “corales” con poca densidad de nanohilos. Estas nanoestructuras se forman sobre granos de grafito y puede notarse un aumento en la complejidad de la

morfología de las mismas, y la aparición de NHs muy angostos en la zona cercana a la posición de la termocupla derecha.

- Segunda configuración: todo el crisol en posición posterior a la termocupla derecha

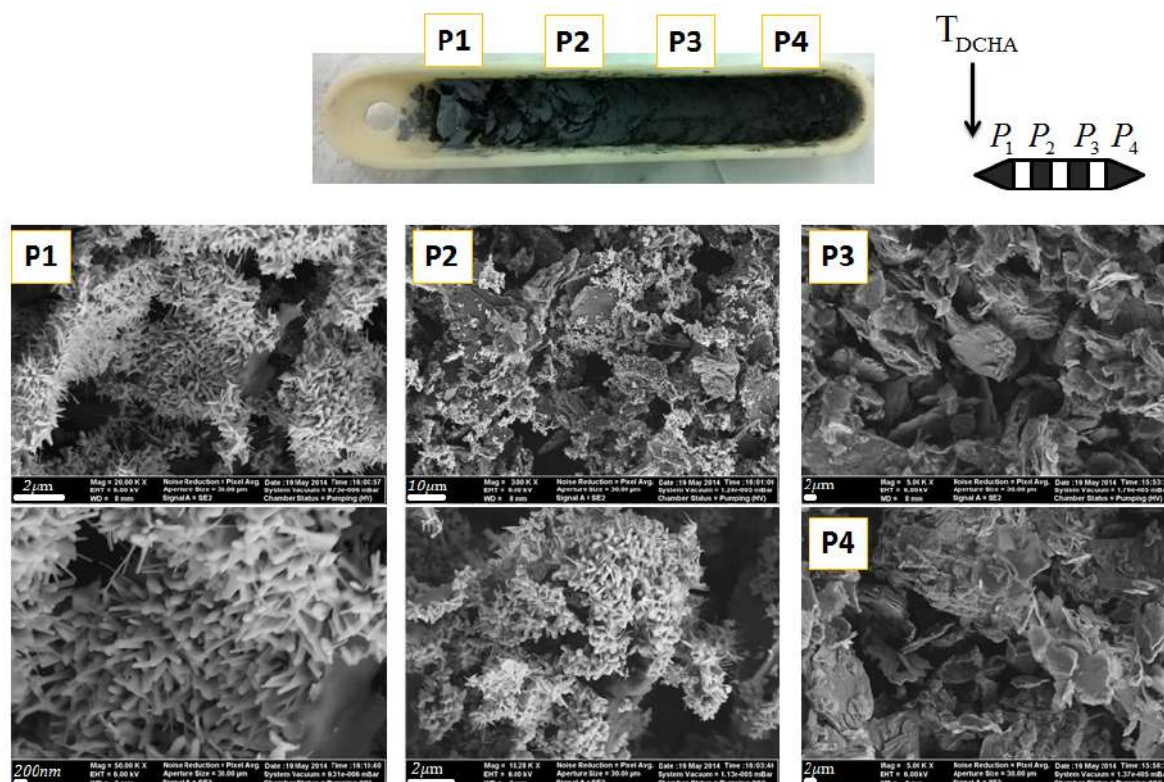


Figura 3.7: Imágenes SEM de los resultados al crecer nanoestructuras de ZnO sobre polvo de grafito en la segunda configuración: todo el crisol en posición posterior a la termocupla derecha.

En esta configuración se observa que en la posición P1 (sobre la termocupla derecha) es dónde más se encuentran nanohilos que crecen sobre las paredes en forma de “corales” nanoestructurados. Luego, a medida que se aleja el sustrato de la fuente (P2, P3 y P4) y tanto la temperatura del sustrato como la presión local de Zn disminuye, también lo hace el crecimiento de nanoestructuras hasta desaparecer completamente dejando sólo el sustrato de grafito “pelado” sin ZnO (P4). Esta dependencia de la densidad de nanoestructuras crecidas y su forma respecto de la distancia a los polvos fuente es análoga a la observada en el crecimiento de nanohilos convencionales sobre Si y fue arduamente estudiada en [167].

- Tercera configuración: Misma posición que en el caso anterior + Oxidación

Luego de realizar un crecimiento en las mismas condiciones que se describieron en la segunda configuración (todo el crisol en posición posterior a la termocupla derecha), se sometieron las muestras a una proceso de oxidación a 720 °C durante 2 horas con

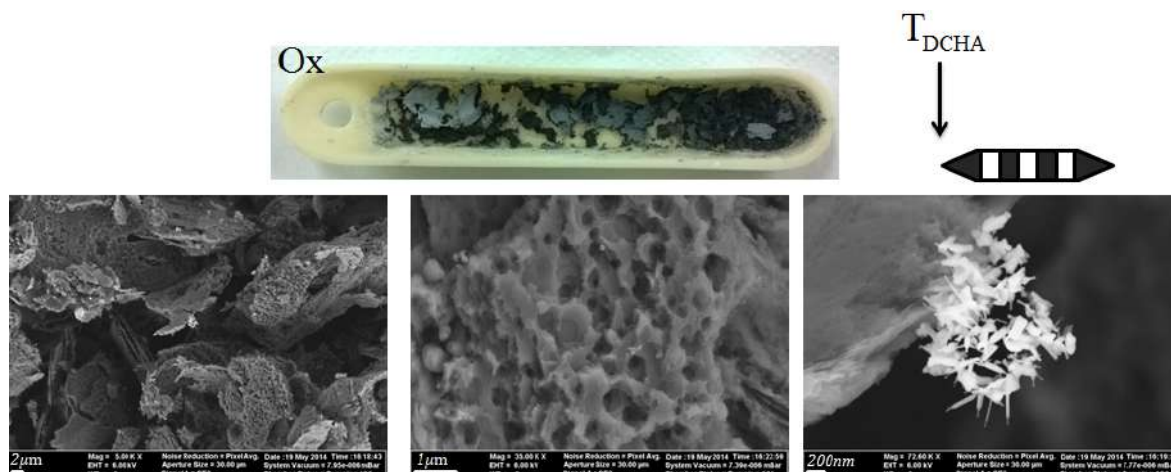


Figura 3.8: Imágenes SEM de los resultados al crecer nanoestructuras de ZnO sobre polvo de grafito en la tercer configuración: todo el crisol en posición posterior a la termocupla derecha + oxidación a 720 °C durante 2 horas en atmósfera de oxígeno.

50 sccm de oxígeno como se describe en [205]. Como se observa en la Figura 3.8, luego de la oxidación se observa que desaparece parte del grafito y la mayoría del ZnO crecido. Esto se debe a que la oxidación del grafito del sustrato ocurre a expensas del ZnO sobre su superficie.

- Cuarta configuración: centro del crisol en la posición de la termocupla derecha

Finalmente, al colocar el crisol con el polvo de grafito de tal forma que su centro coincide con la posición de la termocupla derecha, se obtiene un crecimiento uniforme de nanoestructuras de ZnO a lo largo de todo el crisol, por encima del polvo de grafito, con gran densidad de NHs de ZnO como puede observarse en las imágenes SEM de la Figura 3.9.

De estas pruebas se concluye que la **mejor posición de crecimiento es aquella con el centro del crisol alineado con la termocupla derecha (cuarta configuración)**, y surge la necesidad de encontrar un método para “cosechar” las nanoestructuras de ZnO sin levantar el grafito del sustrato. Como respuesta se propone compactar el grafito sobre la base del crisol usando para ello una plantilla con la forma del mismo. De esta forma, luego del proceso de crecimiento se obtiene un recubrimiento de ZnO en forma de láminas extendidas sobre el grafito compactado como se observa en la Figura 3.10. De esta forma es ahora más fácil remover el grafito sobrante y cosechar las laminillas de ZnO de forma sencilla y sobre todo reproducible utilizando una palita de acero inoxidable.

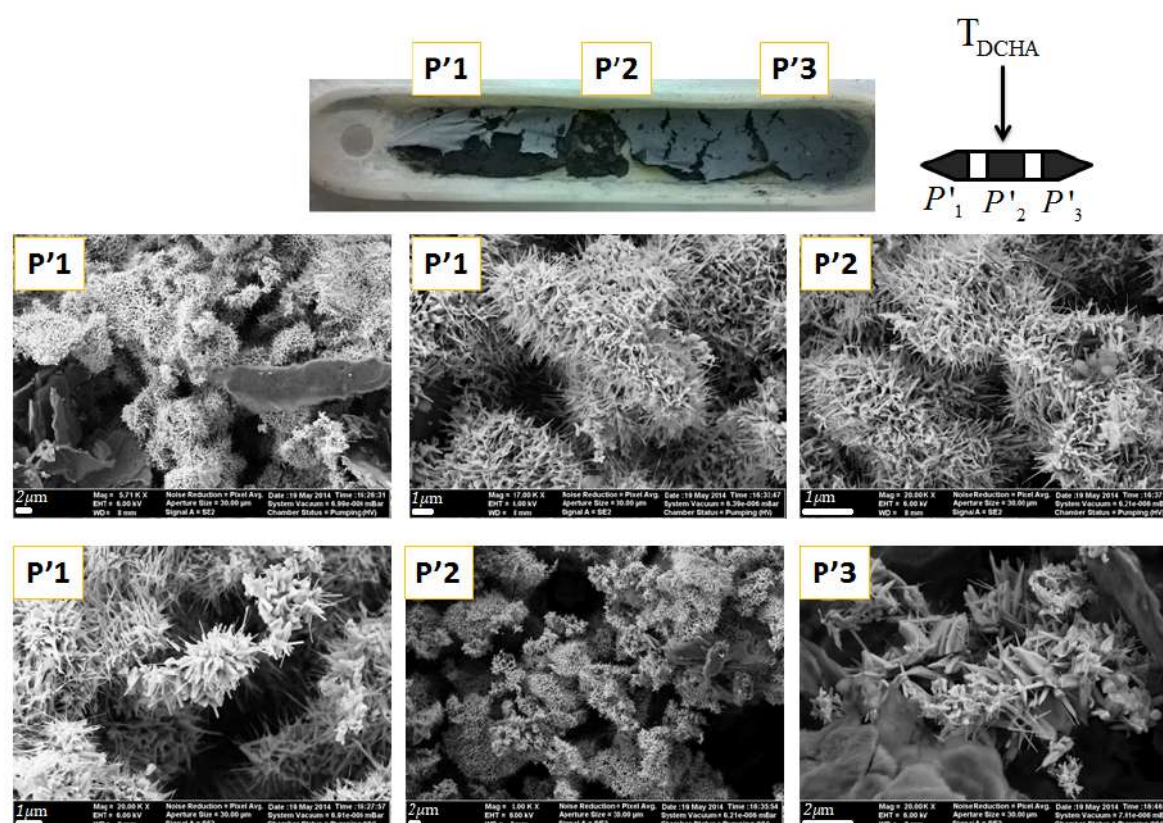


Figura 3.9: Imágenes SEM de los resultados al crecer nanoestructuras de ZnO sobre polvo de grafito en la cuarta configuración: centro del crisol en la posición de la termocupla derecha.



Figura 3.10: Recubrimiento de ZnO sobre un sustrato de grafito compactado.

3.3. Crecimiento de NHs de ZnO sobre grafito compactado en horno de zona única

Durante las pruebas de crecimiento de ZnO en sustratos carbonosos se cambió del horno libro de dos zonas al horno tubular de zona única, cuyo diagrama se muestra en la Figura 3.11.

Si bien ambos hornos son muy similares, éste presenta algunas diferencias a tener cuenta, como ser el hecho de que ahora hay una única zona de calentamiento ubicada justo en el medio del horno (donde también se encuentra la termocupla para controlar la temperatura). En la Figura 3.11 se presenta además el perfil de temperatura del horno, medida desde su centro, al mantener la temperatura del mismo fija en el va-

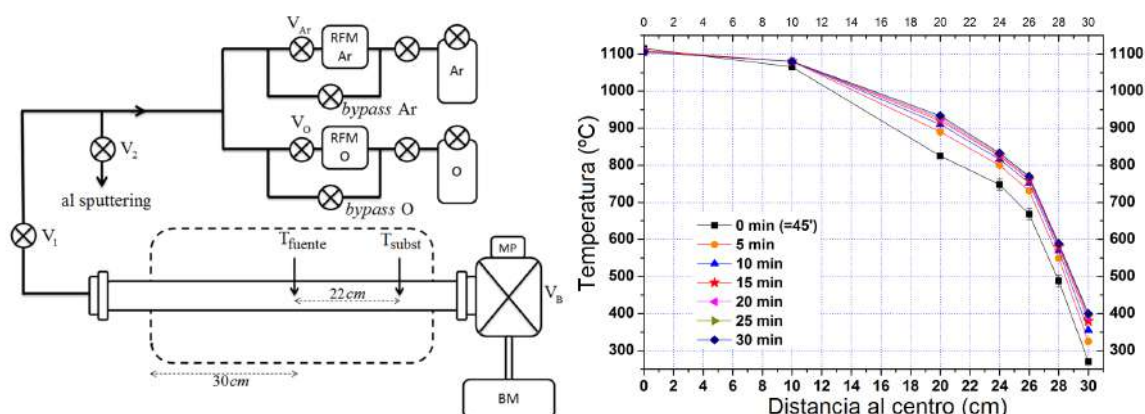


Figura 3.11: Izquierda: Esquema del circuito de vacío y gases para el horno de zona única. Derecha: curva de calibración del perfil de temperatura del horno medida desde la posición de la termocupla central.

lor de crecimiento 1100°C . Se observa que a una distancia de $\sim 22\text{ cm}$ del centro la temperatura alcanza los $\sim 900^\circ\text{C}$ necesarios para el crecimiento de los NHs de ZnO, como se explicó en la Sección 3.1 de este Capítulo. Otra diferencia importante es que en este horno no es posible elegir el momento exacto en que comienza el crecimiento de las nanoestructuras (debido a la ausencia de la varilla de cuarzo que permite empujar el crisol con los polvos fuente hacia la zona de mayor temperatura) ni detener el crecimiento de forma voluntaria (este horno no es del tipo libro), por lo que al final del ciclo de crecimiento se deja enfriar todo el sistema hasta temperatura ambiente antes de sacar las muestras.

Utilizando los parámetros para la rampa de temperatura y los flujos de gases descritos en la Sección 3.1 se realizó un crecimiento de ZnO sobre grafito compactado colocando el crisol con el grafito a 22 cm de los polvos fuente. En la Figura 3.12 se observa que como resultado del crecimiento se obtuvo una laminilla fina y extendida sobre todo el crisol, cuyo color varió desde el gris claro casi blanco en el extremo más caliente (más cercano a TC), hasta un gris oscuro azulado en el extremo más frío (más alejado de TC).

Llama la atención el modo en que, cerca de la zona gris claro (más caliente), la laminilla se encuentra separada del grafito, suspendida de las paredes del crisol (similar a lo que se observa en la Figura 3.10). Al mirar la laminilla por debajo se observa que está sostenida sobre grafito. Surge entonces la pregunta si las láminas crecen desde las paredes del crisol, valiéndose del grafito que es levantado por el flujo de gases, o bien crecen sobre el grafito compactado y luego, por tensiones mecánicas a raíz de las contracciones térmicas durante el enfriamiento, se despegan del sustrato y quedan agarradas de las paredes. Para intentar dar una respuesta a estos interrogantes, se probaron distintas formas de distribuir el grafito compactado sobre el crisol: dejando un espacio vacío en el medio del crisol y compactando sólo sobre los bordes y no por

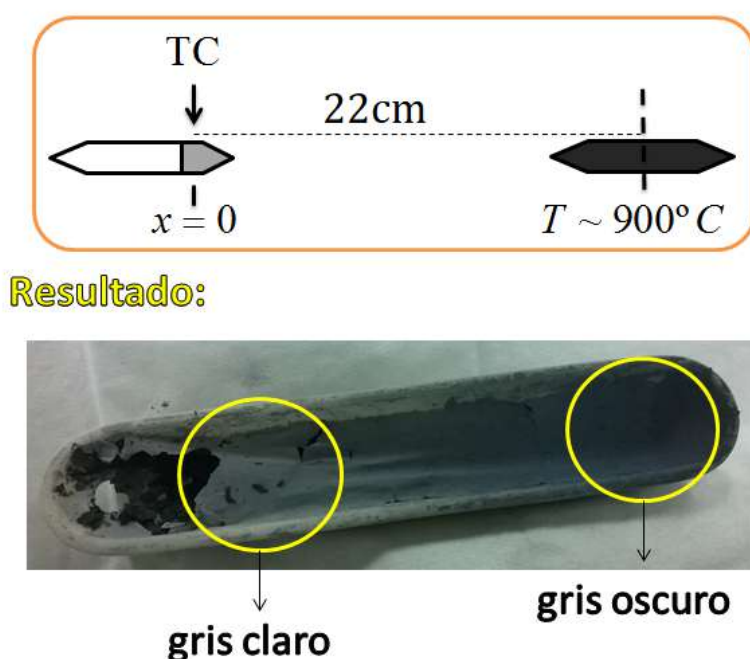


Figura 3.12: Crecimiento de nanohilos de ZnO sobre grafito compactado en el horno de zona única. Se obtuvo una laminilla extendida en todo el crisol, con un gradiente en su coloración desde el gris claro hasta el gris oscuro.

el centro del crisol. La idea de estas configuraciones es ver si la lámina de ZnO crece en las zonas donde no hay grafito, a partir de grafito removido del sustrato.

En la Figura 3.13 se muestran los resultados de los crecimientos sobre las dos configuraciones de grafito en el crisol.

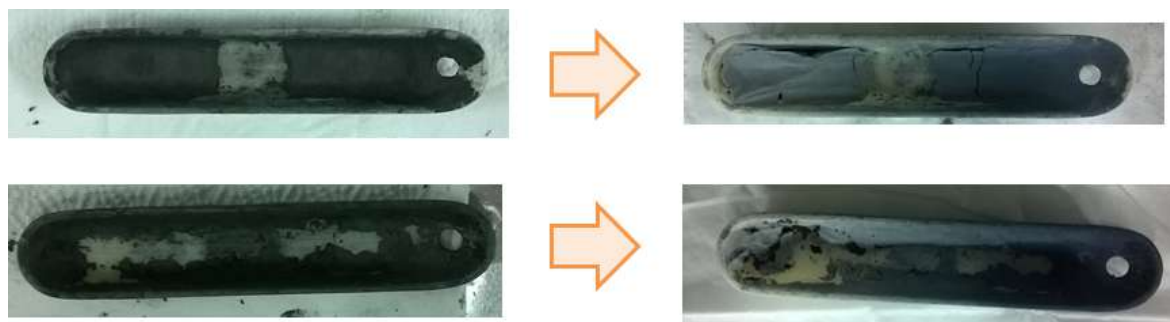


Figura 3.13: Resultados del crecimiento de ZnO sobre dos configuraciones distintas de grafito compactado en el crisol.

Se observa que **donde no hay grafito no hay crecimiento de la laminilla**. Esto respalda la hipótesis de que las láminas crecen sobre el grafito compactado y luego se levantan por tensiones mecánicas a raíz de las contracciones térmicas durante el enfriamiento.

3.4. Caracterización de NHs sobre grafito compactado

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de la láminas de ZnO de la Figura 3.12 se muestran en la Figura 3.14. Se observa que el producto final del proceso de crecimiento de ZnO sobre el grafito compactado de alta pureza es una lámina auto-sostenida de alta densidad de NHs de ZnO sin orientación preferencial, cuyo diámetro medio es de ~ 60 nm y sus longitudes están entre 2 y 6 μm por lo que se muestra en el histograma de distribución de tamaños de la Figura 3.14.

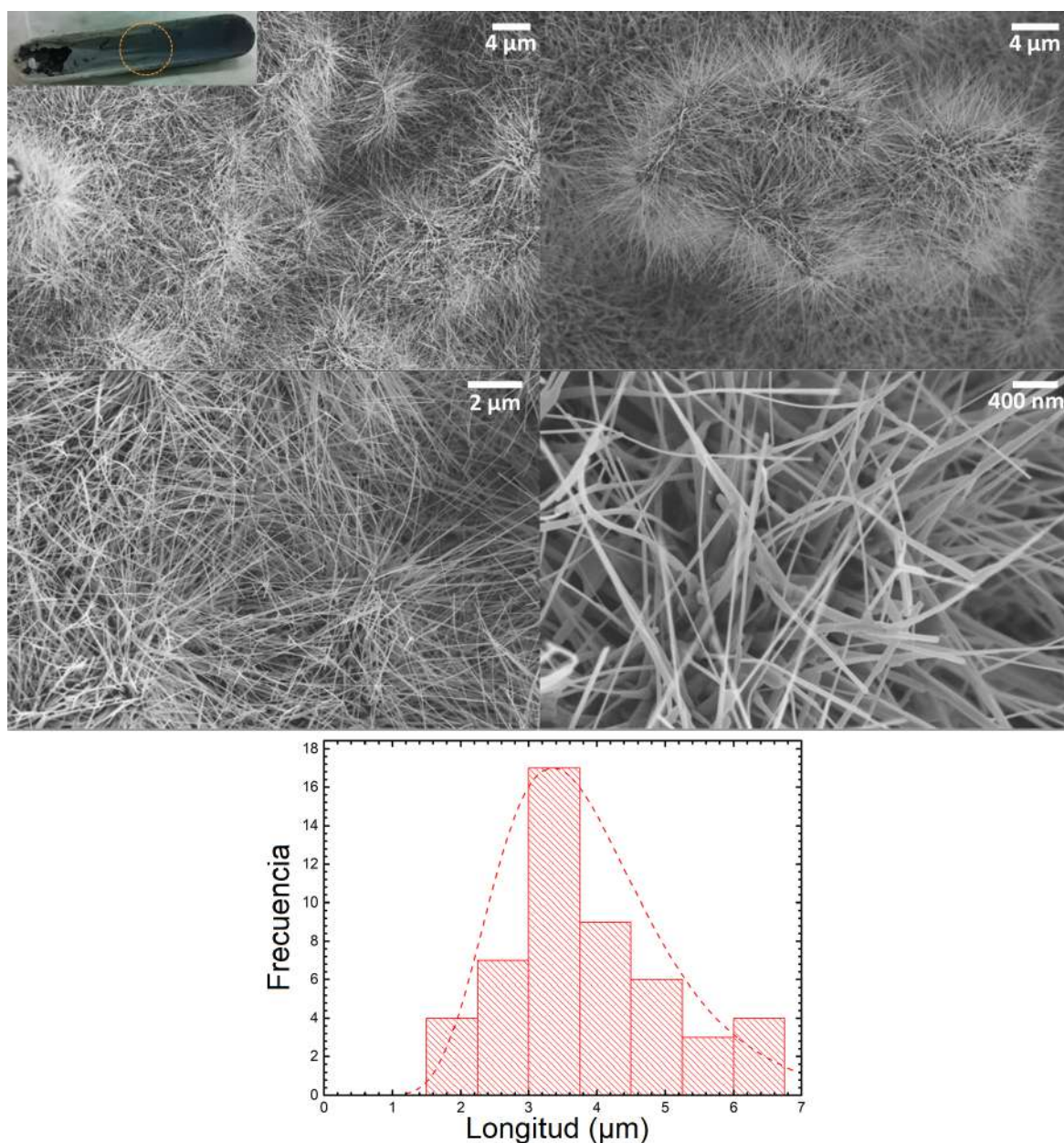


Figura 3.14: Imágenes SEM a cuatro aumentos diferentes de los NHs de ZnO crecidos sobre grafito compactado. Abajo se presenta el histograma de distribución de longitudes de los nanohilos de ZnO, comprendidas entre 2 y 6 μm .

La enorme densidad de nanohilos de gran relación de aspecto sostenidos sobre un sustrato económico, conductor y biocompatible como lo es el grafito convirtieron a estas láminas de NHs de ZnO/grafito en el soporte ideal para el desarrollo de biosensores de glucosa. Se fabricaron prototipos de biosensores sobre electrodos metálicos de Pt a partir de una suspensión coloidal de nanoestructuras de ZnO funcionalizadas con glucosa oxidasa, que se obtuvieron al disolver las láminas en agua y luego filtrarlas. La respuesta y rendimiento de los biosensores fabricados están detalladamente descritos en la Tesis Doctoral del Dr. Pablo Gallay, y dieron lugar a la publicación del artículo *Glucose biosensor based on functionalized ZnO nanowire/graphite films dispersed on a Pt electrode* en la revista *Nanotechnology* [132, 211]. Además, con el proyecto “Desarrollo de Sensores de Glucosa” en el cual participé como miembro del equipo, llegamos a **Finalistas del Concurso IB50K Innovaciones con base tecnológica**, organizado por el Instituto Balseiro en el año 2015.

Con el objetivo de mejorar los prototipos de biosensores de glucosa basados en NHs de ZnO crecidos sobre grafito compactado, y aprovechando que el grafito puede servir no sólo como sostén de los nanohilos sino también como electrodo, se compactó el grafito en forma de pastillas cilíndricas de ~ 2 cm de diámetro y ~ 0.5 cm de altura usando una prensa hidráulica con ~ 10 toneladas de carga. El crecimiento de NHs de ZnO sobre las pastillas de grafito se llevó a cabo de la misma forma que la descrita arriba para grafito compactado, con la salvedad de que las pastillas se colocaron sobre el crisol de alúmina “dado vuelta” en vez de colocarlas sobre el fondo del mismo, como se explica en la Figura 3.15

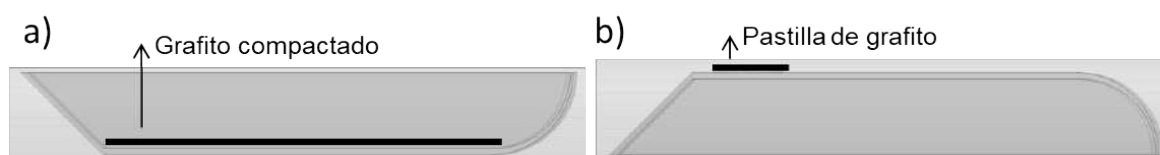


Figura 3.15: Diferencias en la orientación del crisol al crecer NHs de ZnO sobre a) Grafito compactado y b) Pastillas de grafito.

Es importante tener en cuenta que la orientación del crisol al crecer NHs sobre las pastillas de grafito (Figura 3.15b) coincide con la utilizada para crecer NHs convencionales sobre Si [156, 210, 212]. En el Capítulo 4 se discuten las diferencias en la fotoluminiscencia de los nanohilos en función de la orientación del crisol en el momento del crecimiento.

Luego del proceso de crecimiento, la parte superior de las pastillas quedó completamente recubierta de NHs, como puede observarse en la parte superior de la Figura 3.16. En este sistema los NHs son más cortos y angostos que los obtenidos para grafito compactado (Figura 3.14), con longitudes de $\sim 1.2 \mu\text{m}$ y diámetros de ~ 30 nm, como se muestra en las imágenes SEM de la Figura 3.16 tomadas con cinco magnificaciones

diferentes y en el histograma de longitudes en la parte inferior de la Figura.

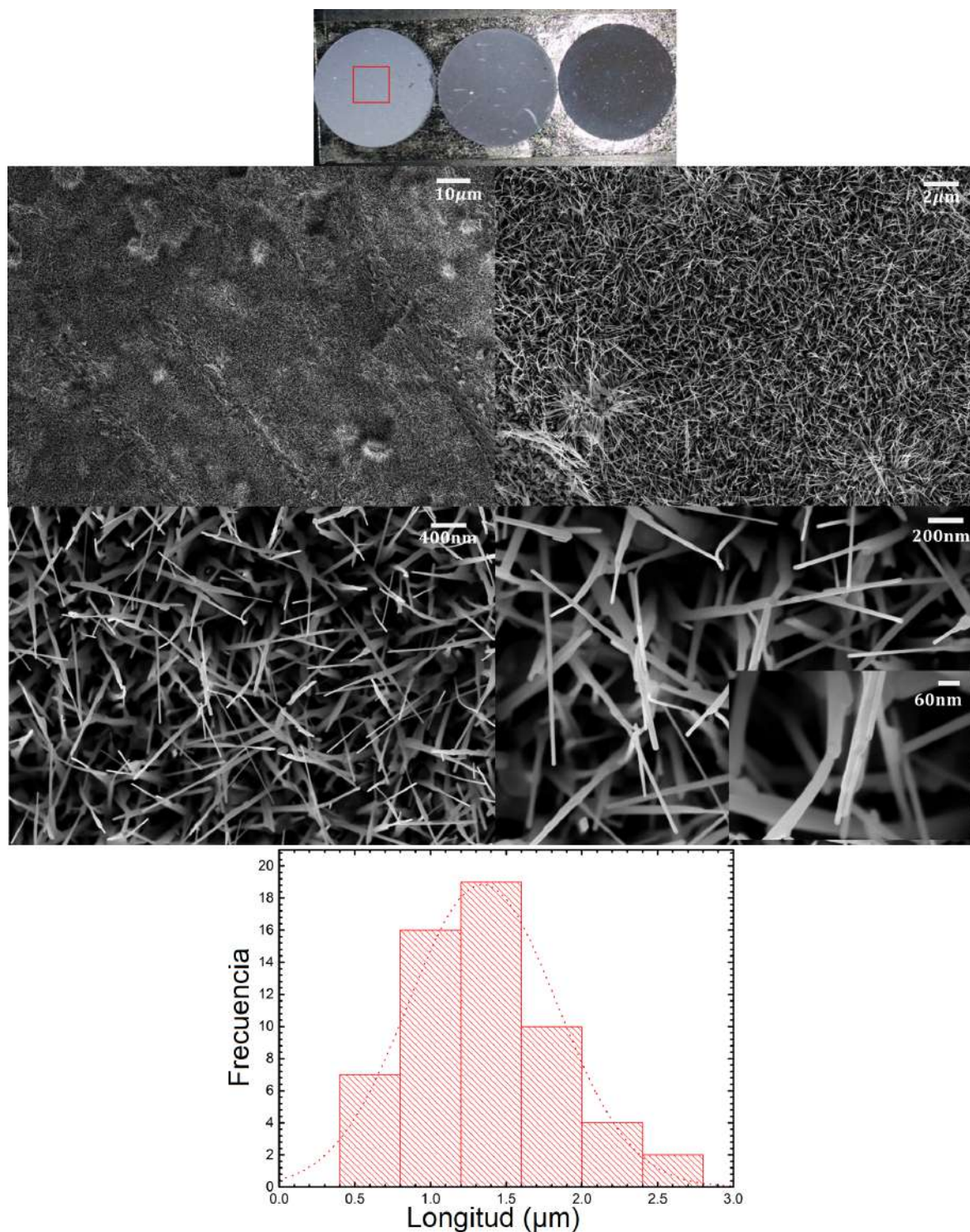


Figura 3.16: Arriba: Pastillas de grafito recubiertas con NHs de ZnO. Medio: Imágenes SEM tomadas con cinco magnificaciones diferentes de los NHs de ZnO crecidos sobre la pastilla de grafito. Abajo: Histograma de longitudes de los nanohilos crecidos.

3.5. NHs sobre fibras de carbono

La idea de utilizar fibras de carbono industriales como sustrato para el crecimiento de NHs de ZnO surgió a partir de los resultados obtenidos por el Dr. Gustavo Grinblat [167] en su Tesis Doctoral, donde se observa una gran densidad de NHs crecidos radialmente (con una cierta distribución angular) respecto de las fibras sin la presencia de capa base. Para este trabajo de Tesis se prepararon arreglos de fibras sujetas por una tira de acero inoxidable en una configuración que se denominó “pincelito” por su similitud a la disposición de las cerdas de un pincel. Una vez preparado el pincelito se lo limpió con ultrasonido en acetona (10 minutos) y luego en alcohol etílico absoluto (10 minutos), y se lo colocó en el interior del crisol de sustratos, a una distancia de 22 cm de los polvos fuente en el interior del horno. Para el crecimiento se utilizaron los mismos parámetros para el flujo de gases Ar y O que se describieron en la Sección 3.1 de este capítulo (y que coincide con los parámetros de crecimiento para nanohilos de ZnO convencionales sobre Si), dando lugar a un recubrimiento uniforme de ZnO sobre las fibras, que se evidencia por el cambio de coloración del negro hacia el gris azulado, como se observa en la Figura 3.17.

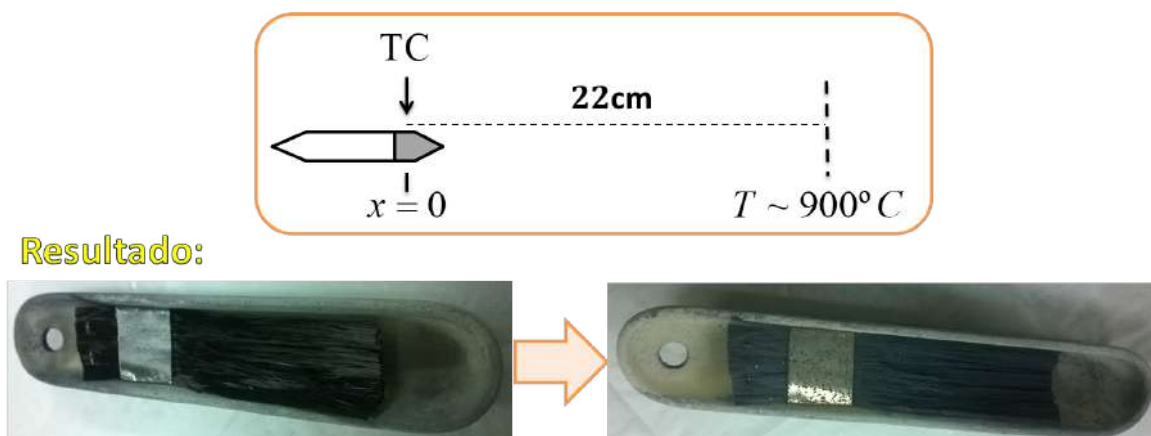


Figura 3.17: Crecimiento de nanohilos de ZnO sobre fibras industriales de carbono dispuestas como “pincelitos” sobre el crisol de alumina. Se obtuvo crecimiento de ZnO extendido por todo el pincelito.

En la Figura 3.18(a) se presentan las imágenes SEM del pincelito de fibras recubierto con NHs más cortos que los obtenidos sobre grafito compactado (ver Figura 3.14), con ~ 40 nm de diámetro medio y ~ 700 nm de longitud.

Además de ser más cortos, los NHs de ZnO crecidos sobre este sustrato presentan otras notables diferencias respecto de su contraparte sobre grafito compactado. En primer lugar la densidad de NHs obtenida sobre las fibras de C por unidad de volumen de sustrato alcanza valores mucho mayores que para cualquier otro sustrato estudiado (silicio y grafito compactado). Esto es debido a que el crecimiento ocurre no sólo alrededor de toda la circunferencia de las fibras más expuestas (de $\sim 5\mu\text{m}$ de diámetro), sino que

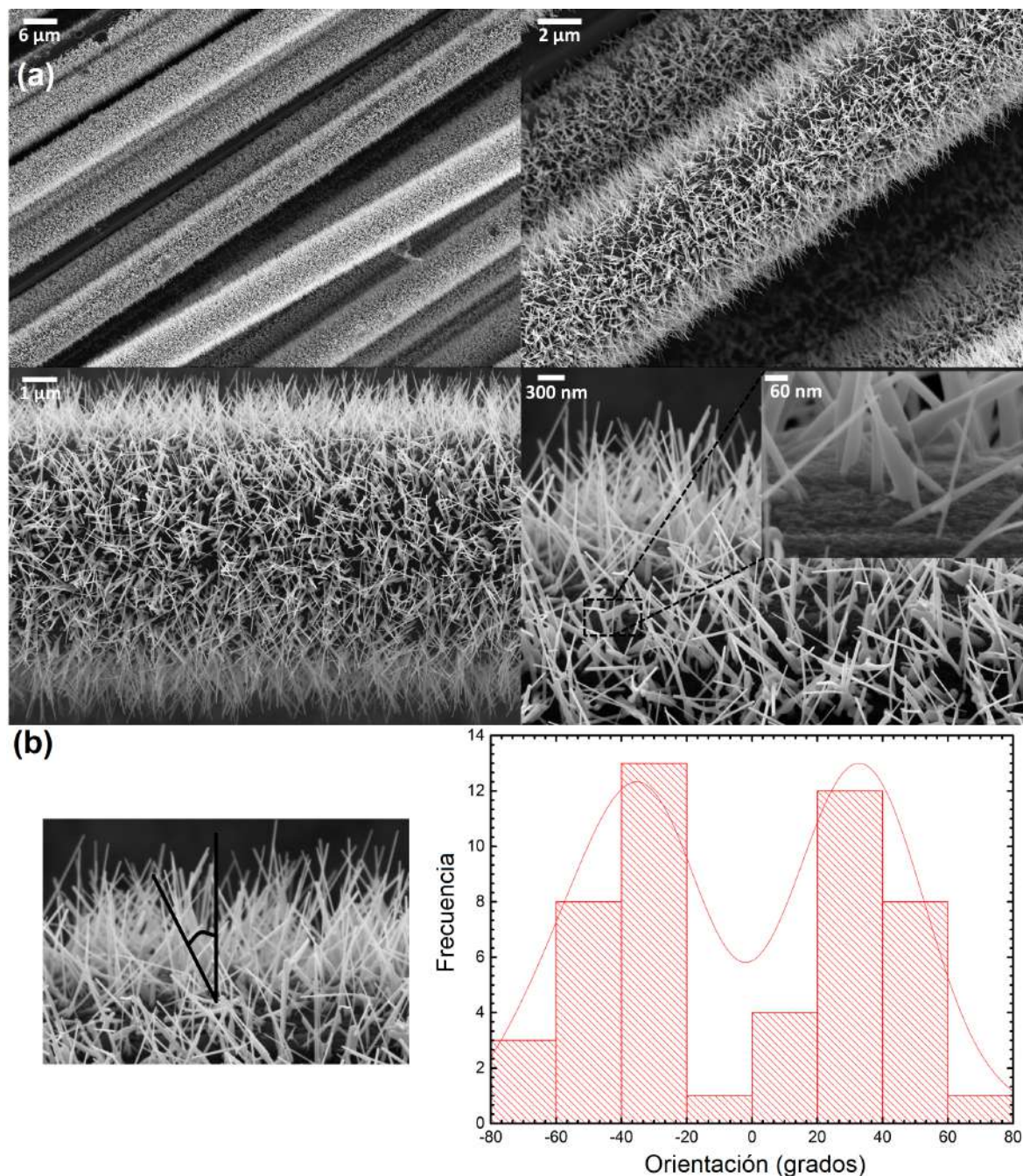


Figura 3.18: (a) Imágenes SEM a cuatro aumentos diferentes de NHs de ZnO crecidos sobre fibras de carbono en configuración de pincelito. En la imagen pequeña se muestra cómo los NHs crecen directamente a partir del sustrato de carbono sin la necesidad de cualquier tipo de catalizador metálico. (b) Distribución de orientación de los NHs de ZnO crecidos sobre las fibras de carbono.

también sucede para fibras subyacentes, mientras que para el resto de los sustratos (de superficie mayoritariamente plana) el crecimiento de los NHs ocurre únicamente sobre el plano superior (de aquí la necesidad antes comentada de “cosechar” las laminillas con NHs despegándolas del resto de grafito compacto sobre el cual no hubo crecimiento). Otra diferencia importante que hace de este sustrato un candidato ideal para el

crecimiento de NHs para su posterior transferencia hacia otros sustratos es el hecho de que el crecimiento ocurre de forma “ordenada”, con los NHs orientados alrededor de la dirección radial a lo largo de las fibras, con la distribución angular que se muestra en la Figura 3.18(b), siendo -30° y $+30^\circ$ los ángulos preferidos, directamente sobre la superficie de carbono, como se observa en la imagen pequeña de la Figura 3.18(a). Esto facilita la posibilidad de remover los NHs sin quebrarlos (como sucede en las pruebas de transferencia de NHs con capa base o fuertemente enredados como en el caso de los NHs sobre grafito compactado).

3.6. Caracterización de NHs sobre sustratos carbonosos por difracción de rayos X

El panel superior de la Figura 3.19 muestra el difractograma de una laminilla de NHs de ZnO crecidos sobre grafito compactado (línea negra), comparada con el difractograma correspondiente a una muestra estándar policristalina de ZnO (línea roja discontinua). Dado que las laminillas de NHs en grafito compactado son frágiles y quebradizas, las muestras para el estudio de DRX se prepararon sujetando las láminas a obleas de Si (111) con gotitas de pintura de Ag en sus bordes. Debido a esto los picos de difracción del Ag y los planos (111) de Si también aparecen en el panel superior de la Figura 3.19 además de los picos (002) del grafito que sirve de sustrato. El patrón DRX medido para la laminilla de NHs de ZnO concuerda bien con el de un estándar policristalino de ZnO debido al hecho de que los NHs de ZnO no tienen una orientación de crecimiento específica sino que crecen orientados al azar (como se describió en las imágenes SEM de la Figura 3.14).

Por otro lado, el difractograma de los NHs de ZnO crecidos sobre el pincelito de fibras de carbono (línea azul) que se muestra en el panel inferior de la Figura 3.19 tiene máxima intensidad en el pico (002) del ZnO, siendo éste mucho más intenso que los otros picos de difracción del ZnO. Esto se debe al hecho de que la mayoría de los nanohilos en el pincelito están crecidos preferentemente en las direcciones -30° y $+30^\circ$, como se discutió a partir del histograma de distribución de orientación de la Figura 3.18(b). De esta forma los planos cristalográficos c de la estructura wurtzita son los que están mayormente expuestos al haz de rayos x, favoreciendo la difracción en la dirección (002). Cabe recordar que los NHs de ZnO en este trabajo, siempre crecen en la dirección c , por lo que una orientación preferencial de los NHs equivale a una orientación preferencial cristalina, como se observa en el difractograma.

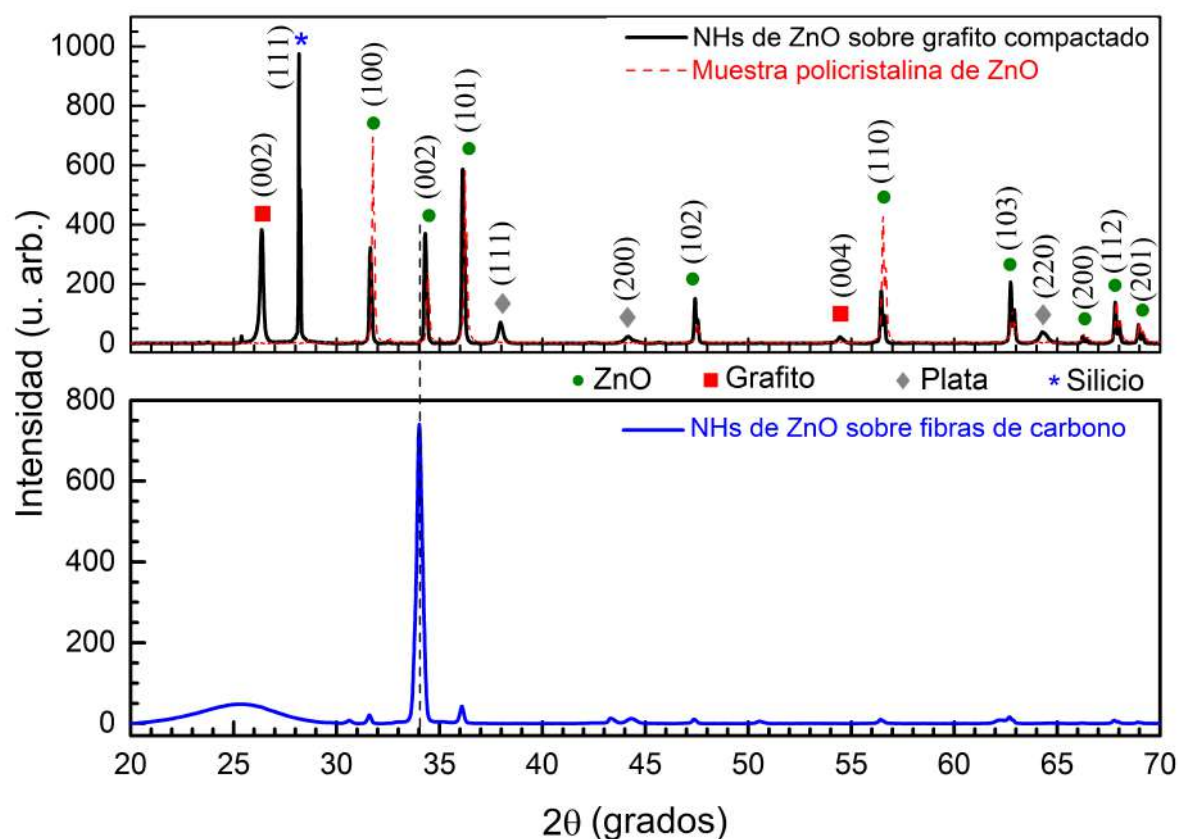


Figura 3.19: Arriba: difractograma DRX de una laminilla de NHs de ZnO crecidos sobre grafito compactado, sujeta sobre una oblea de silicio (111) con pintura de plata (línea negra), comparada con el difractograma de una muestra policristalina de ZnO (línea roja discontinua). Abajo: difractograma DRX de los NHs de ZnO crecidos sobre un pincelito de fibras de carbono (línea azul).

3.7. Transferencia de NHs de ZnO

Una vez caracterizada la morfología y principales características del crecimiento de NHs de ZnO sobre sustratos carbonosos, se busca un mecanismo eficiente para transferir los NHs, para lo cual primero es necesario extraerlos del sustrato original tratando de mantener intacta la estructura de los mismos, y luego depositarlos con alguna orientación controlada sobre otro sustrato. En primera instancia se implementó y estudió un método de transferencia por goteo, al generar una suspensión de alta densidad de NHs en alcohol isopropílico y luego depositándola sobre sustratos de Si, fijándose los NHs sobre este sustrato luego de la evaporación del solvente. Luego se desarrolló un mecanismo de transferencia “en seco”, basado en un sistema que, al utilizar los pincelitos de NHs en fibras de carbono, permite la transferencia controlada y orientada de los NHs sobre sustratos de Si, hecho que significó un avance de gran importancia para el desarrollo de este trabajo de tesis puesto que permitió disponer de un sistema de NHs individuales con sus caras laterales expuestas para el ensayo de distintas técnicas de exploración superficial.

3.7.1. Transferencia por goteo desde una suspensión de NHs

Dada la enorme densidad de NHs en las laminillas de ZnO sostenidas sobre grafito compactado se probó disolverlas en alcohol isopropílico, para generar de esta manera una suspensión de nanoestructuras que luego podrían ser depositadas sobre obleas de silicio seguida por la evaporación del solvente. Se suspendieron laminillas de NHs del crecimiento de la Figura 3.12 siguiendo el protocolo descrito a continuación:

1. Se colocan las laminillas en un tubo de microcentrífuga (tubo Eppendorf) con ~ 1 mL de alcohol isopropílico.
2. El tubo se coloca en ultrasonido de media potencia durante 1 hora a temperatura ambiente.
3. En una mufla a 90°C se deja evaporar alcohol hasta reducir el volumen del solvente a la mitad.

A continuación se utiliza una micropipeta para extraer $30\ \mu\text{L}$ de la suspensión y luego dejarla gotear sobre una oblea de silicio de $0.5\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ como se esquematiza en la Figura 3.20).

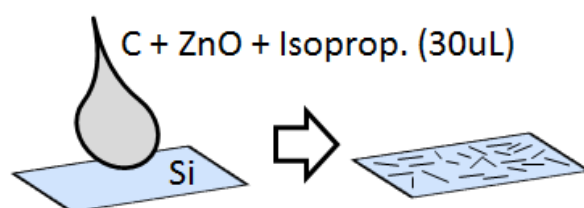


Figura 3.20: Esquema del procedimiento para transferir desde una suspensión de NHs hacia un sustrato de Si.

Los resultados de la transferencia por goteo se muestran en las imágenes SEM a distintas magnificaciones de los sustratos de Si luego de la evaporación del solvente de la suspensión de laminillas de NHs de ZnO, en la Figura 3.21.

Puede observarse que se encuentran nanohilos cortados y aglomerados de ZnO, además de fragmentos de ZnO y grafito. Se repitieron otras pruebas cambiando el tiempo de sonicado y el volumen de solvente, pero siempre se obtuvieron resultados similares, donde los nanohilos aparecen cortados y sustentados por grafito.

Se procedió entonces a sonicar los pincelitos de NHs crecidos sobre fibras de carbono en alcohol isopropílico y a estudiar los resultados de la transferencia desde este otro sistema “más robusto” donde los nanohilos parecen ser “más fáciles de remover” al crecer ordenados directamente sobre la superficie de las fibras, como se comentó en la Figura 3.18.

Sin embargo, al sonicar los pincelitos se observa que éstos se deshacen en el alcohol isopropílico, aparentemente debido a que luego del crecimiento de los NHs en altas

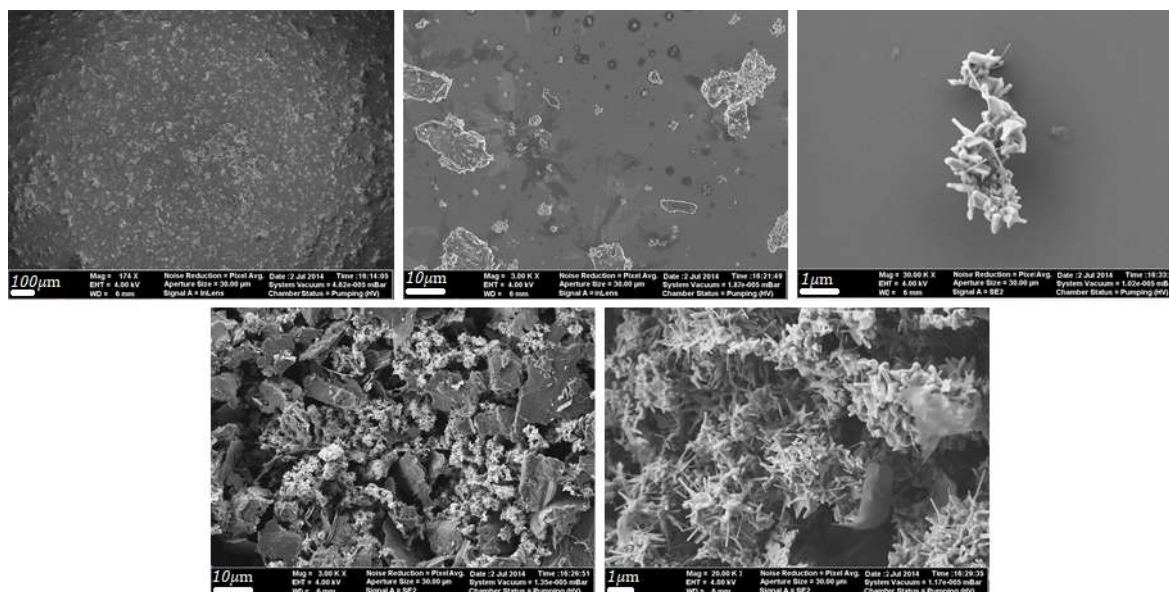


Figura 3.21: Imágenes SEM de las láminas de ZnO disueltas en isoprop.

temperaturas las fibras de carbono quedan debilitadas estructuralmente. Los mejores resultados se obtuvieron sonicando el pincelito con nanohilos durante 5 minutos en el alcohol isopropílico para luego extraerlo y evitar así que sufra daño. Una vez retirado el pincelito, se somete a ultrasonido la solución durante 20 minutos, y luego se procede a dejar evaporar el solvente en una mufla durante 20 minutos más (en este tiempo el volumen se reduce aproximadamente a la mitad). Para separar las pocas fibras de carbono que habían quedado suspendidas en el alcohol se dejó reposar durante 4 horas. A continuación se separó la suspensión sobrenadante del fondo decantado y se procedió a centrifugar cada uno por separado a 4000 RPM durante 10 minutos. Sobre sustratos de silicio de $0.5\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ se dejaron evaporar gotas tanto de la suspensión del fondo decantado como del sobrenadante, y se obtuvieron los resultados que se muestran en la Figura 3.22 y 3.23, respectivamente.

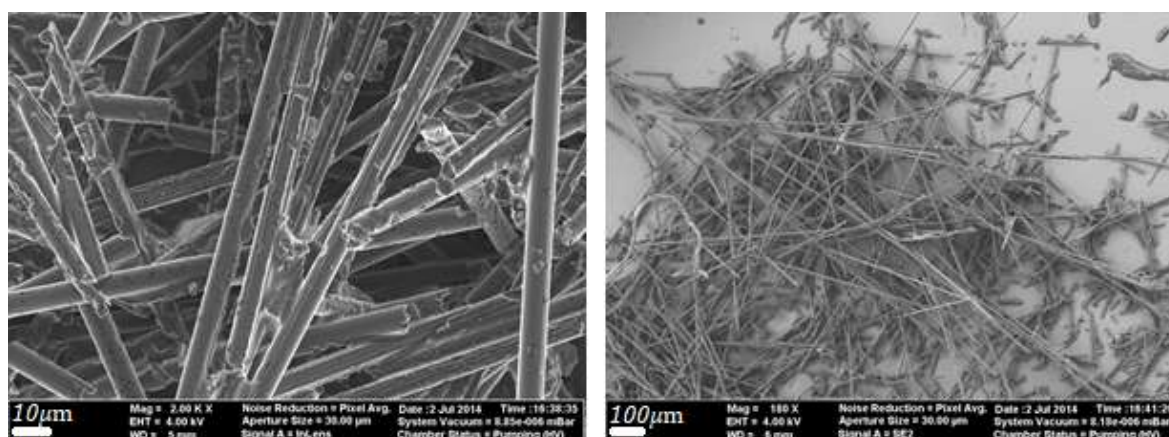


Figura 3.22: Imágenes SEM de la transferencia por goteo a partir de la suspensión del fondo decantado de los pincelitos de NHs de ZnO sobre fibras de carbono suspendidos en alcohol isopropílico.

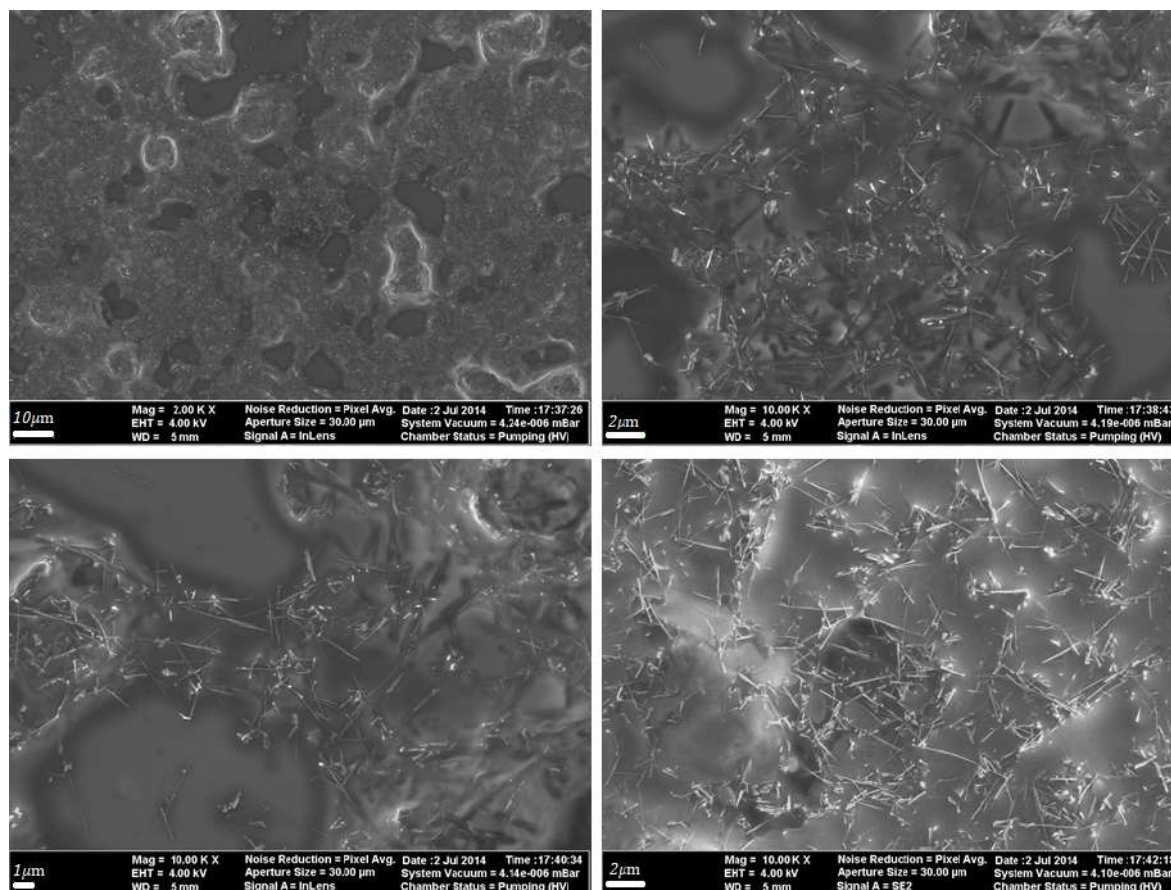


Figura 3.23: Imágenes SEM de la transferencia por goteo a partir de la suspensión del sobrenadante de los pincelitos de NHs de ZnO sobre fibras de carbono suspendidos en alcohol isopropílico.

Como era de esperarse, la reconstrucción a partir de la suspensión del fondo decantado de la Figura 3.22 está compuesta principalmente por restos de fibras de carbono limpias de NHs que se soltaron del pincelito durante el proceso de ultrasonido. Por otro lado, los resultados del goteo de la suspensión del sobrenadante de la suspensión de los pincelitos de NHs en alcohol isopropílico que se observa en la Figura 3.23 muestra efectivamente una gran densidad de NHs de ZnO transferidos sobre el Si. Si bien este resultado es promisorio para la extracción y posterior transferencia de los NHs desde un sustrato hacia otro, no hay ningún control sobre la orientación de los nanohilos transferidos.

3.7.2. Transferencia “en seco” y orientada a partir de los pincelitos de NHs en fibras de carbono

Al crecer orientados y no estar enredados, es posible ver el crecimiento directo de los NHs de ZnO sobre la superficie de las fibras de carbono (ver la imagen pequeña en la Figura 3.18(a)). Esta es la principal diferencia con los mecanismos tradicionales de crecimiento VTD en silicio u otros sustratos cristalinos, donde se necesitan nanoclusters

de metal. La morfología de los NHs crecidos, combinada con la facilidad para manipular las fibras de carbono en la configuración de pincelitos, hacen de este sistema una opción más que adecuada para el desarrollo de un mecanismo de transferencia por impresión “en seco” de los NHs sobre cualquier tipo de sustrato. La gran motivación de este desarrollo está en que la posibilidad de disponer de nanohilos libres bien orientados sobre distintos sustratos es muy prometedora no sólo para la fabricación de dispositivos de nanohilo-único, sino también para fines de investigación gracias a la posibilidad de acceder a las propiedades de las superficies laterales de los nanohilos individuales. Se han demostrado e implementado con éxito muchos enfoques para la transferencia ordenada de NHs, como ser la técnica por rollos [213], o el ya mencionado recubrimiento con gotas de suspensiones de NHs.

La Figura 3.24 muestra un esquema del prototipo para la transferencia orientada “en seco” de NHs de ZnO, desarrollado durante este trabajo de tesis: el pincelito de fibras de carbono recubierto por NHs de ZnO se comprime con una fuerza conocida (controlada por columnas de monedas cuyas masas en gramos se conocen con precisión) entre dos sustratos del material deseado (para las pruebas se utilizaron obleas de Si de $0.5\text{ cm} \times 1\text{ cm}$) como se muestra en el inset Figura 3.24(a); a continuación se retira cuidadosamente el cepillo en la dirección de transferencia utilizando una pinza de punta invertida (Figura 3.24(b)). Este proceso se repite varias veces bajo las mismas condiciones hasta que se logra la transferencia óptima.

La fuerza de compresión entre los sustratos y las fibras de carbono, así como el número de repeticiones del proceso de impresión necesarios para obtener una buena concentración de nanohilos orientados, se determinaron estudiando la variación de la intensidad en la fotoluminiscencia UV con los parámetros de impresión, como se muestra en la Figura 3.25. Como se discutirá en detalle en el Capítulo 4, la emisión UV es un indicador de la presencia de ZnO sobre la superficie de los sustratos y, en una primera aproximación, es posible relacionar su intensidad absoluta con la cantidad de ZnO transferido.

En un primer momento se preparó un lote de muestras (pincelitos de fibras cubiertas de nanohilos) y se probaron varias fuerzas de compresión, repitiendo el proceso de transferencia cinco y diez veces (línea roja y negra en la Figura 3.25(a), respectivamente) para cada fuerza. Se tomaron imágenes SEM de los nanohilos transferidos para cada prueba del proceso de optimización, con el fin de llevar un control exhaustivo de la morfología de los nanohilos, la superficie cubierta y el grado de orientación obtenido. La intensidad de emisión UV normalizada alcanza un valor máximo para una compresión de $\sim 100\text{ g}$ en cada experimento, y luego crece nuevamente para $\sim 170\text{ g}$, pero en este punto los nanohilos transferidos están en su mayoría destruidos debido al esfuerzo mecánico de la transferencia, como se muestra en la imagen SEM del inset de la Figura 3.25(a). Usando la fuerza de compresión de $\sim 100\text{ g}$ ahora se procedió a

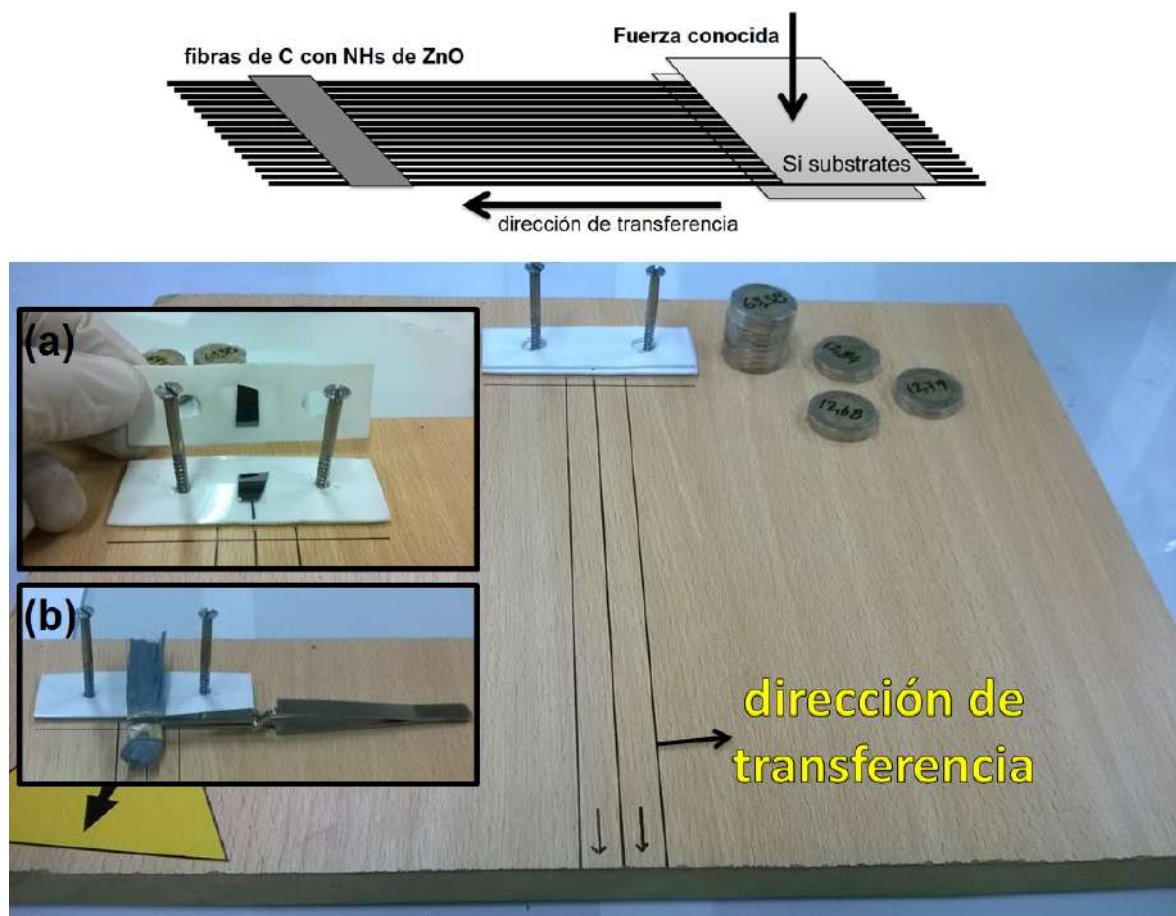


Figura 3.24: Esquema del método de transferencia por impresión en seco de los nanohilos de ZnO desde las fibras de carbono en configuración de cepillo, sobre sustratos de Si. (a) El pincelito de fibras de carbono recubierto por NHs de ZnO se comprime con una fuerza conocida (en gramos) entre dos sustratos del material deseado y a continuación se retira cuidadosamente el cepillo en la dirección de transferencia utilizando una pinza de punta invertida (b).

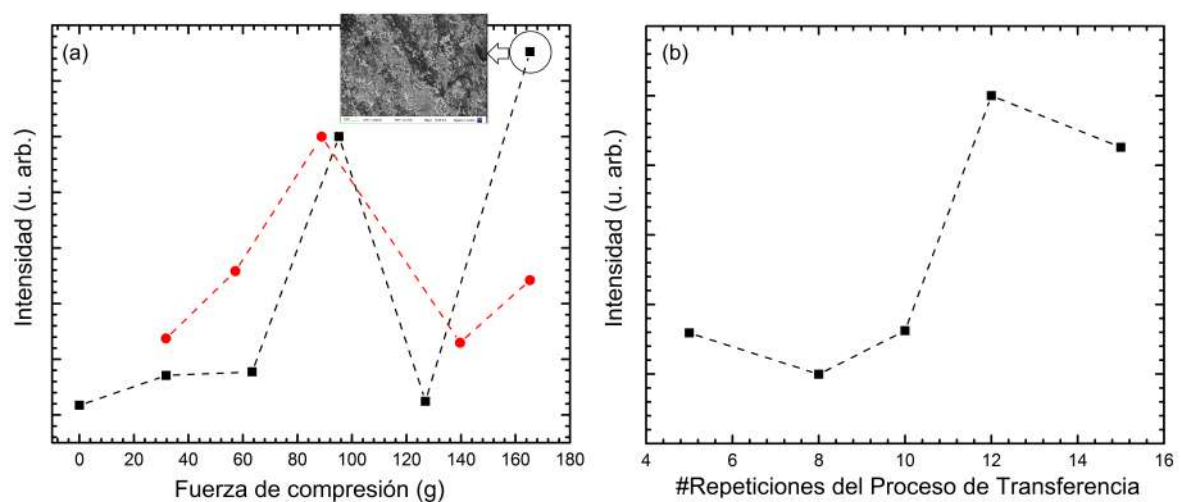


Figura 3.25: (a) Intensidad de fotoluminiscencia UV para diferentes fuerzas de compresión después de cinco y diez repeticiones del proceso de transferencia (rojo y negro respectivamente). (b) Intensidad de fotoluminiscencia UV para distinto número de repeticiones del proceso de transferencia usando ~ 100 g de fuerza de compresión.

estudiar la dependencia de la intensidad de emisión UV con el número de repeticiones del proceso de impresión (Figure 3.25(b)). Se observa un comportamiento “tipo escalón”, donde la intensidad UV permanece casi constante hasta 10 repeticiones y luego se eleva a un valor constante mayor. Este comportamiento es debido a que se alcanza una cantidad o masa crítica de nanohilos sobre la superficie del sustrato para un número mayor a 10.

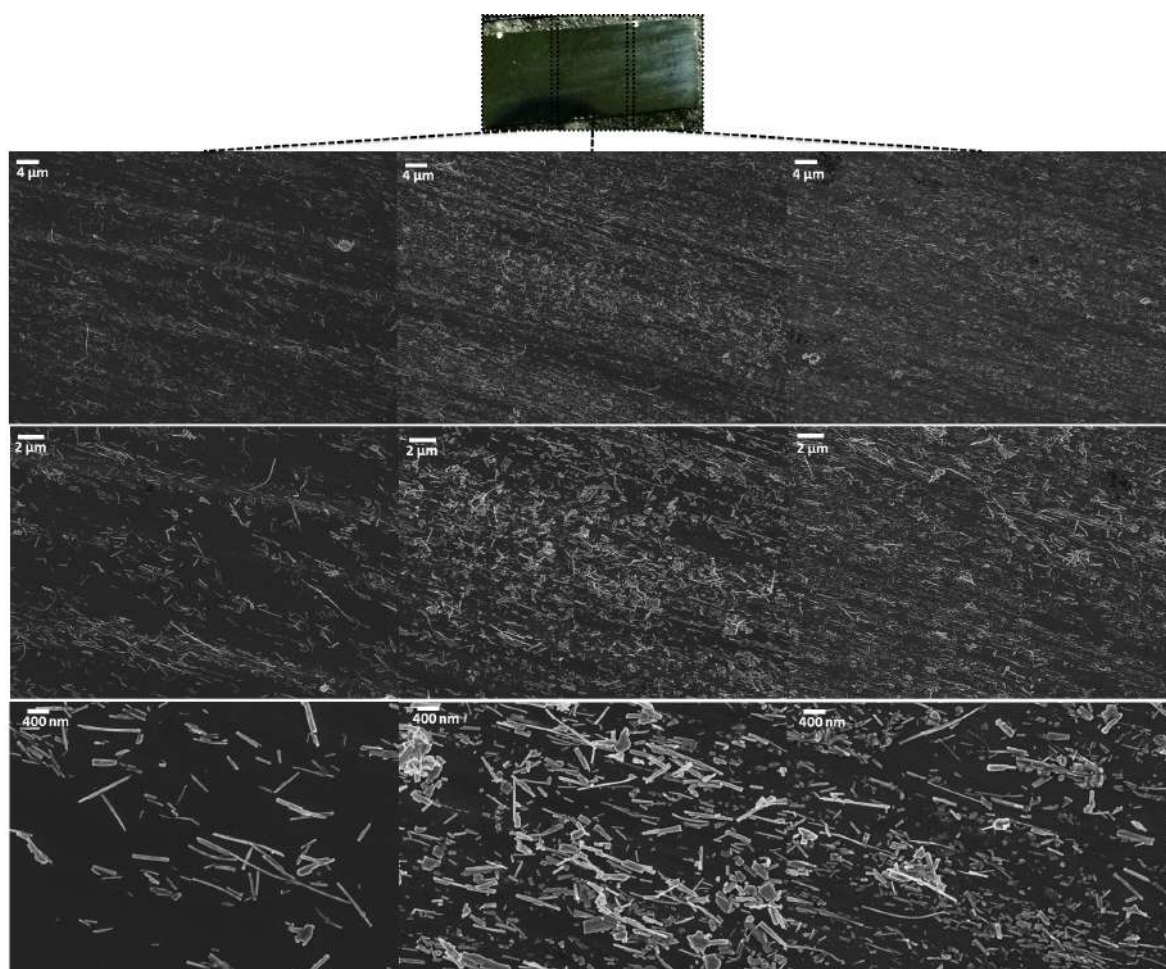


Figura 3.26: Imágenes SEM de los resultados obtenidos al utilizar el método de impresión por transferencia en seco en las condiciones óptimas de compresión y número de repeticiones (100 g y 12 repeticiones). De arriba hacia abajo se muestran tres aumentos diferentes para las zonas izquierda, centro y derecha de un sustrato de silicio con los nanohilos transferidos.

La transferencia óptima se encontró usando 100 g de compresión y repitiendo el proceso de impresión 12 veces, y los resultados pueden observarse para tres aumentos diferentes en las imágenes SEM presentadas en la Figura 3.26 para las zonas izquierda, centro y derecha de un sustrato de silicio después del ensayo. La mayor parte de los nanohilos de ZnO transferidos mantienen sus propiedades estructurales intactas después de la transferencia y están alineados predominantemente en la dirección de impresión, como se muestra en el histograma de orientación de la Figura 3.27. La flecha en la imagen SEM indica la dirección de impresión utilizada como referencia para la construcción

del histograma.

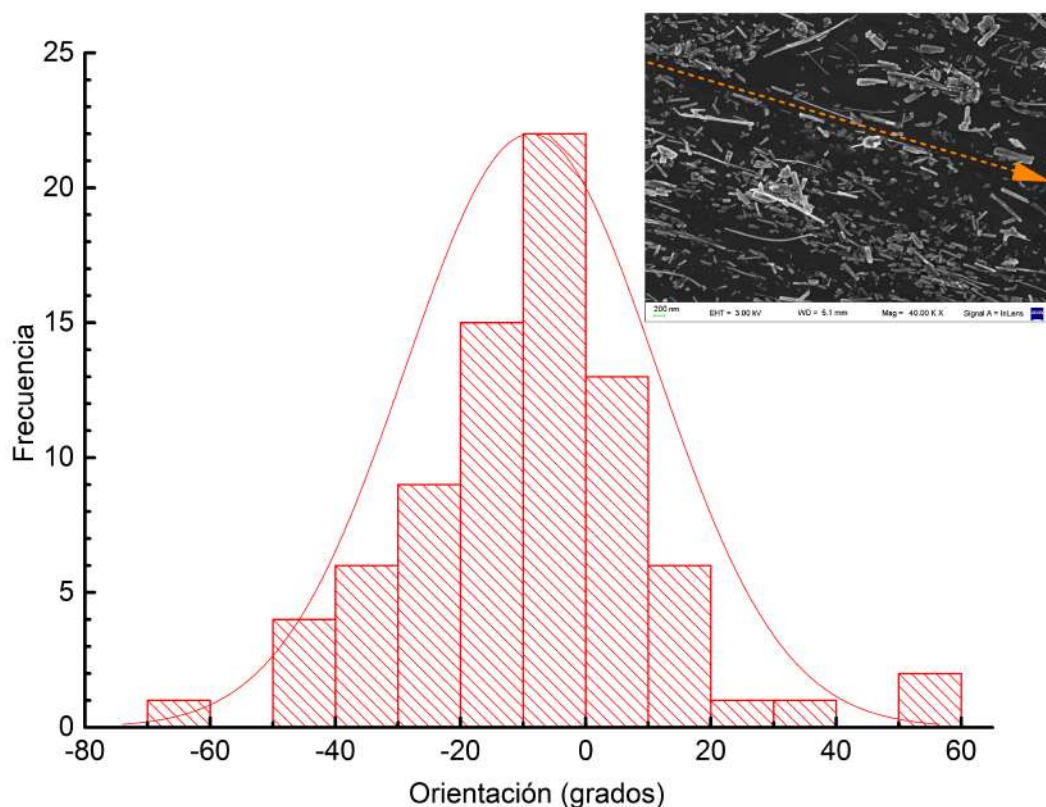


Figura 3.27: Distribución angular de los nanohilos de ZnO transferidos al silicio mediante el método de impresión por transferencia en seco con los valores óptimos de fuerza de compresión y número de repeticiones. La flecha en la imagen SEM indica la dirección de impresión tomada como referencia de orientación 0°.

3.8. Conclusiones

A lo largo de este Capítulo se discutieron las condiciones para el crecimiento de NHs de ZnO por transporte en fase vapor en un horno tubular sobre sustratos diferentes a los utilizados convencionalmente. Al estudiar el crecimiento de NHs sobre sustratos carbonosos: grafito compactado (extendido sobre el crisol y en forma de pastillas) y fibras industriales de carbono sujetas en forma de pincelitos, se observó que en ninguno de estos sistemas es necesaria la presencia de catalizadores metálicos ya que los NHs crecen directamente sobre la superficie de carbono (incluso sin la presencia de la capa base de ZnO que se observa en los NHs crecidos convencionalmente sobre Si). Se caracterizó la morfología de los NHs crecidos en cada sustrato carbonoso, teniendo en cuenta tanto el tamaño y diámetro medio como así también la orientación.

Trabajando sobre grafito compactado se obtuvo un crecimiento en forma de laminillas de alta densidad de NHs largos y enredados, sin orientación específica, sostenidos sobre grafito, mientras que sobre fibras de carbono crecieron NHs más cortos, y orien-

tados respecto a la dirección radial en ángulos de alrededor $\pm 30^\circ$. Esta información se corroboró al medir los difractogramas de rayos x para cada sistema y observar que, mientras los NHs en las laminillas sobre grafito compactado presentan un patrón de difracción comparable al de un patrón de ZnO policristalino (sin orientación preferencial), los NHs crecidos en los pincelitos de fibras de carbono exhiben en su difractograma un pico de mucha intensidad en la dirección del eje c de la estructura wurtzita (002), lo que da cuenta de una dirección de crecimiento que corresponde a la situación antes descrita de NHs con orientación preferencial respecto de las fibras.

Finalmente se estudiaron dos métodos distintos para la transferencia de los NHs desde el sustrato de crecimiento hacia otros sustratos de interés. Primero a través de un enfoque por goteo, disolviendo las laminillas y las fibras en alcohol isopropílico y luego depositando gotitas de esta solución sobre sustratos de Si. Se obtuvieron resultados satisfactorios con alta densidad de NHs transferidos desde una solución obtenida por el ultrasonido de los pincelitos con NHs, pero sin poder controlar la orientación de los nanohilos transferidos. A continuación se desarrolló un prototipo para la transferencia orientada “en seco” de NHs desde las fibras de carbono a partir de un dispositivo donde el pincelito con NHs de ZnO se comprime con una fuerza conocida entre dos sustratos del material deseado y a continuación se retira cuidadosamente el cepillo en la dirección de transferencia. Se optimizaron los parámetros de fuerza y número de repeticiones para obtener una máxima densidad de NHs transferidos mayoritariamente en la dirección de transferencia deseada.

Surge ahora la necesidad de caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los NHs de ZnO crecidos sobre sustratos carbonosos, tarea que se encarará en los capítulos siguientes de este trabajo de tesis.

The background of the slide is a scanning electron micrograph (SEM) showing a dense network of ZnO nanowires. The nanowires are thin, elongated, and randomly oriented, creating a complex web-like structure. The image is in grayscale, with the nanowires appearing as bright, needle-like structures against a darker background. The top and bottom of the slide feature a decorative geometric pattern of overlapping triangles in various shades of gray.

CAPÍTULO 4

Propiedades químicas y ópticas de nanohilos de ZnO sobre sustratos carbonosos

Capítulo 4

Propiedades químicas y ópticas de NHs de ZnO sobre sustratos carbonosos

“Que sea para ti una luz en lugares oscuros, cuando todas las demás luces se apaguen.”

— J.R.R. Tolkien

En el Capítulo 3 de este trabajo de tesis se estudió el crecimiento de NHs sobre sustratos carbonosos, encontrándose que, en contraste con lo que se observa al crecer NHs de ZnO sobre sustratos de Si y otros semiconductores cristalinos, no es necesaria la presencia de catalizadores metálicos puesto que los NHs crecen directamente sobre las superficies de carbono. Tanto para sustratos de grafito compactado (a lo largo del crisol y en forma de pastillas) como para pincelitos de fibras de carbono, se obtienen nanohilos finos y largos que difieren en la longitud media, diámetro y orientación. Se desarrolló y optimizó un método eficiente y de bajo costo para la transferencia “en seco” y semi-orientada de los NHs desde las fibras de carbono hacia otros sustratos. En este Capítulo se analizarán las propiedades químicas y ópticas de NHs de ZnO crecidos sobre estos sustratos carbonosos. La composición química y la estequiometría, como así también las características principales de la región de la banda de valencia cercana al nivel de Fermi se estudió por espectroscopia de fotoelectrones excitados por rayos X (XPS), mientras que la caracterización óptica se realizó a partir del estudio de la fotoluminiscencia a temperatura ambiente de los NHs. Durante este estudio se encontró un aumento de 2 órdenes de magnitud en la relación entre la emisión UV y la verde de los NHs de ZnO crecidos sobre grafito compactado, en comparación a los resultados obtenidos previamente para NHs crecidos sobre Si [167]. Para intentar comprender esta mejora se llevaron a cabo distintos experimentos y simulaciones que

se discuten en detalle.

4.1. Caracterización química por espectroscopía XPS

Como se explicó en el Capítulo 2, la espectroscopía XPS es una técnica de caracterización superficial que se realiza en una cámara de análisis en condiciones de ultra alto vacío. El primer paso para la correcta caracterización química de una superficie es el de preparación y limpieza de la misma, que para muestras monocristalinas planas consiste usualmente en ciclos de bombardeo iónico de Ar a baja energía (proceso conocido como *sputtering* de Ar^+) y recocido a temperaturas de $\sim 500^\circ\text{C}$. En este trabajo se estudiaron por XPS NHs de ZnO crecidos sobre grafito compactado, sobre fibras de carbono en un pincelito y transferidos sobre un sustrato de Si a partir del pincelito utilizando el método de transferencia “en seco” descrito en la Sección 3.7.2 del Capítulo 2, comparando con mediciones realizadas sobre la superficie (0001) de un monocristal comercial de ZnO.

En la Figura 4.1 se presentan espectros “amplios” tomados entre 0 y 1200 eV de energía de ligadura (BE por la sigla en inglés “*Binding Energy*”) para las distintas muestras. A excepción del cristal ZnO(0001) que se preparó siguiendo los pasos antes mencionados (eliminándose completamente el pico C1s asociado a adsorbatos atmosféricos y otras impurezas en la superficie), las muestras con nanohilos no se sometieron a bombardeo iónico (para preservar su morfología y no dañar las nanoestructuras), y sólo se calentaron a 500°C durante unos minutos para eliminar la mayor cantidad posible de adsorbatos atmosféricos como agua e hidrocarburos. La laminilla de NHs sobre grafito compactado, al estar sujeta al sustrato de Si con pintura de Ag no pudo ser calentada por arriba de 200°C puesto que al calentarse la pintura de Ag se liberan muchos gases dentro de la cámara de análisis en ultra alto vacío, elevando peligrosamente la presión; el pincelito de fibras de carbono con NHs directamente no pudo ser calentado debido al riesgo de liberar fibras dentro de la cámara de análisis puesto que, como se comentó en el Capítulo 3.7, luego del crecimiento de los NHs en altas temperaturas, las fibras de carbono quedan debilitadas estructuralmente. Las intensidades de los espectros se han normalizado para que todos los picos $\text{Zn}2p_{3/2}$ a ~ 1022 eV de BE aparezcan con la misma altura.

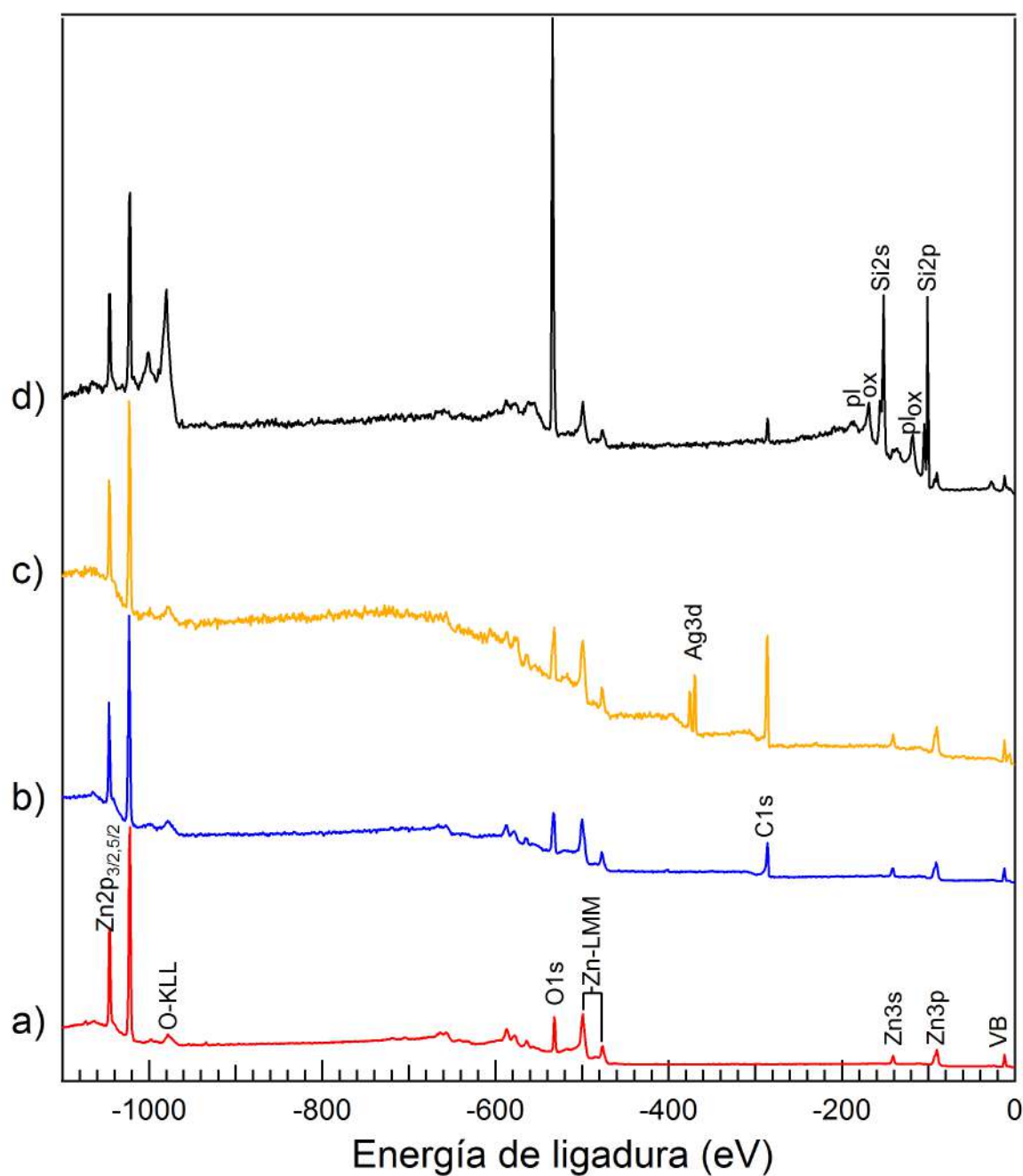


Figura 4.1: Espectros XPS amplios para las muestras de nanohilos de ZnO y un cristal ZnO(0001). a) Cristal ZnO(0001), b) NHs sobre fibras de carbono, c) NHs sobre grafito compactado, d) NHs transferidos sobre una oblea de Si.

El espectro del panel a) corresponde al cristal ZnO(0001) y sólo presenta los picos de fotoemisión característicos del Zn y O (además de los picos por emisión Auger O-KLL y Zn-LMM):

- Zn2p $3/2$ y $5/2$ en ~ 1022 eV;
- O1s en ~ 530 eV;
- Zn3s en ~ 140 eV;

- Zn3p en ~ 90 eV;
- Zn3d en ~ 10 eV;
- VB entre 10 y 0 eV.

Estos picos aparecen en los espectros de todas las muestras de NHs de ZnO, acompañados de otros picos que se discutirán a continuación. Al ser muestras sostenidas sobre sustratos de grafito (además de haber sido calentadas hasta 200 °C solamente, pudiendo haber quedado algunos adsorbatos atmosféricos), los espectros correspondientes a los NHs sobre fibras de carbono y grafito compactado (paneles b) y c) de la Figura 4.1 respectivamente) exhiben un pico C1s prominente en ~ 285 eV de energía de ligadura. El hecho de que este pico sea más intenso en los NHs crecidos sobre grafito compactado indica además una mayor contribución del sustrato de carbono que sirve de soporte para la laminilla de NHs. Para esta muestra, el doblete Ag3d_{3/2,5/2} en 369 y 375 eV corresponde a la pintura de Ag utilizada para fijar la frágil laminilla al silicio. Finalmente, en el espectro de NHs transferidos sobre Si (panel d) se observa que el pico O1s ha crecido considerablemente; además aparecen dos nuevas características en 100 y 150 eV que corresponden a las señales Si2p y Si2s del sustrato, respectivamente. Las intensidades relativas de los picos Zn3s/3p y Si2s/2p indican que grandes partes de la superficie no están cubiertas con NHs (como se observa a simple vista en la Figura 3.26). Una inspección cercana del pico Si2p (lo mismo vale para el Si2s a 150 eV) revela un pico en ~ 104 eV correspondiente a la presencia de óxido de Si en la superficie, lo que explicaría el aumento de intensidad del pico O1s.

Como se mencionó en la Sección 2.3.1, es posible obtener gran cantidad de información a partir del análisis de los picos de fotoemisión. Mientras la intensidad de los mismos da cuenta de concentraciones relativas y cubrimientos en la superficie, sus posiciones y anchos permiten conocer el entorno químico (como así también los estados de oxidación), y el orden en la superficie, respectivamente. Los espectros en detalle de los picos Zn2p_{3/2} y O1s que se muestran en la Figura 4.2 permiten conocer más de la superficie de cada muestra de NHs de ZnO. En todos los casos el cero de la escala de energía se determinó midiendo el borde del nivel de Fermi en una muestra de Cu y los picos se ajustaron con funciones creadas específicamente para cada tipo de fotoemisión, basadas en funciones de Doniach Sunjic con fondo tipo Shirley (ver detalles de la determinación del nivel de Fermi y el ajuste de los picos de fotoemisión en el Apéndice A). Para el cristal ZnO(0001) y para los NHs transferidos (espectros a y d de la Figura 4.2) el pico Zn2p_{3/2} se encuentra en una BE de (1022.5 ± 0.1) eV, que está en buen acuerdo con los valores reportados en la bibliografía [214]; en las dos muestras de NHs sobre sustratos carbonosos (espectros b y c de la Figura 4.2), en cambio, la posición del pico Zn2p_{3/2} está corrida hacia mayores energías de ligadura. Esto se debe a que,

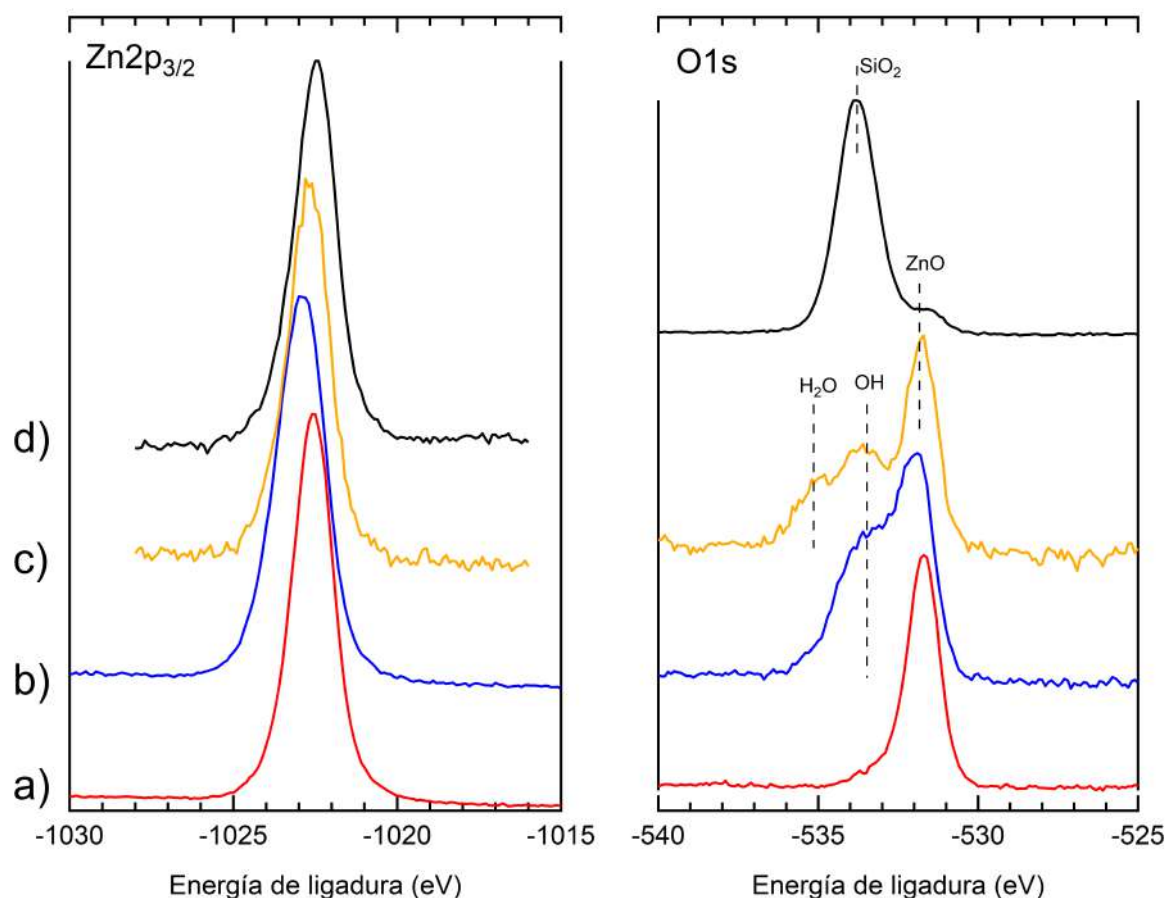


Figura 4.2: Espectros XPS en detalle de los picos $\text{Zn}2p_{3/2}$ y $\text{O}1s$. a) Cristal $\text{ZnO}(0001)$, b) NHs sobre fibras de carbono, c) NHs sobre grafito compactado, d) NHs transferidos sobre una oblea de Si.

como se mencionó más arriba, estas dos muestras no se pudieron someter a la rutina de limpieza completa dentro de la cámara de análisis en ultra alto vacío, por lo tanto muy probablemente quedaron algunos adsorbatos atmosféricos sobre sus superficies, hecho que podría estar detrás del corrimiento en energía de los picos de fotoemisión (estos efectos de “doblado de bandas” superficial se discuten con detalle en el Capítulo 6 de esta Tesis). Por otro lado, el pico $\text{O}1s$ ubicado en 532 eV presenta componentes a mayores energías de ligadura para los NHs crecidos sobre fibras de carbono y en la laminilla de NHs sobre grafito compactado (paneles b) y c) de la Figura 4.2, respectivamente) respecto del singlete $\text{O}1s$ que se mide en el cristal $\text{ZnO}(0001)$ del panel a). Estas contribuciones equiespaciadas se deben a la presencia de OH y H_2O adsorbidos sobre la superficie de los NHs que no pudieron ser removidos debido a la ya comentada imposibilidad de someter estas muestras a un proceso de preparación convencional (la ausencia de la contribución del H_2O en el espectro b correspondiente a los NHs crecidos sobre fibras de carbono tiene que ver con cambios en la humedad ambiente durante el experimento). A pesar de la presencia de las contribuciones debidas a adsorbatos atmosféricos, al normalizar las alturas de los picos $\text{Zn}2p_{3/2}$, los picos $\text{O}1s$ quedan todos

con la misma intensidad, lo que indica que la relación $\text{Zn}2p_{3/2}/\text{O}1s$ es prácticamente la misma para los NHs que para el cristal $\text{ZnO}(0001)$ dando cuenta de la calidad estequiométrica y química de los nanohilos con que se trabajó en esta tesis. El pico $\text{O}1s$ de los NHs transferidos sobre Si (panel d) está dominado por la componente del SiO_2 en 534 eV [215], quedando como minoritaria la contribución debida al ZnO . Uno de los objetivos de este experimento era el de estudiar las diferencias entre NHs “parados” y “acostados”, poniendo particular atención a las diferencias en las distintas superficies del ZnO que se discutieron en el Capítulo 1.4; no obstante, dentro de la sensibilidad del experimento no fue posible encontrar diferencias entre los picos de fotoemisión de las muestras de NHs, que pudieran atribuirse a diferencias en las caras cristalográficas analizadas o en la química de las nanoestructuras. Las diferencias entre un espectro y otro están más probablemente dadas por diferencias en el nivel de limpieza de la muestra.

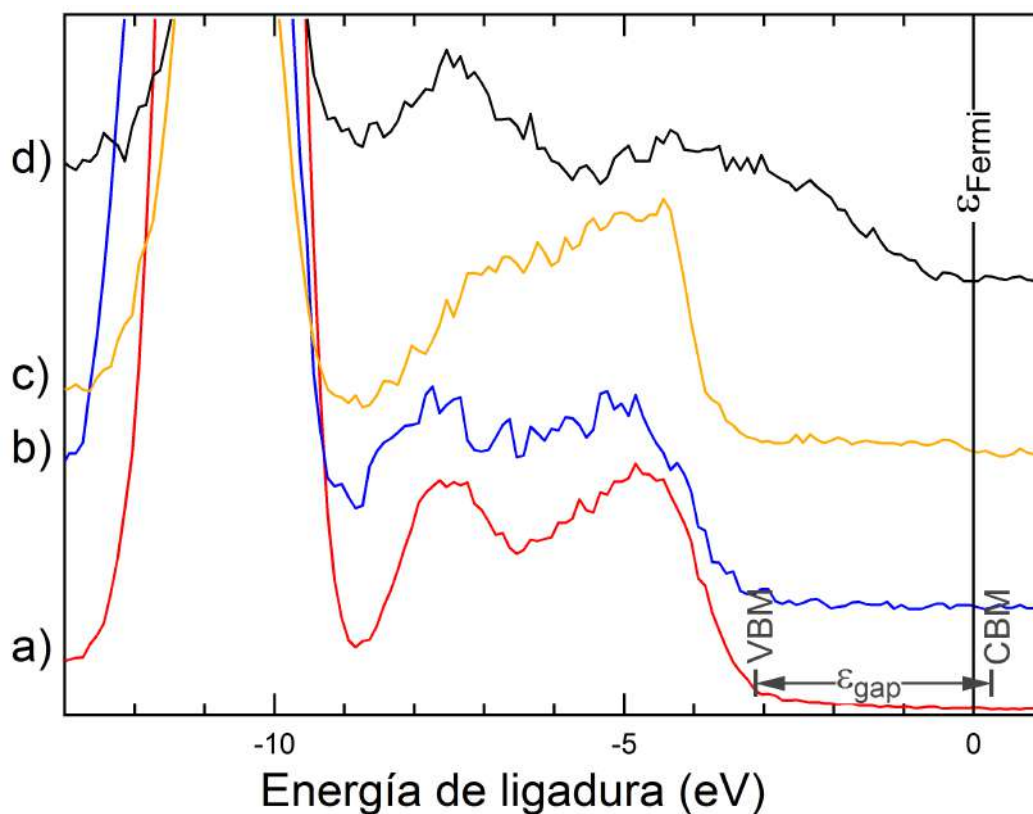


Figura 4.3: Espectros XPS en la región de la banda de valencia de las muestras de ZnO , con las posiciones del VBM y CBM con respecto del nivel de Fermi. a) Cristal $\text{ZnO}(0001)$, b) NHs sobre fibras de carbono, c) NHs sobre grafito compactado, d) NHs transferidos sobre una oblea de Si.

La Figura 4.3 presenta espectros de alta resolución adquiridos en la región de la banda de valencia. Los espectros en los paneles a-c) están dominados por el pico $\text{Zn}3d$ a 10.5 eV; la parte superior de la banda, compuesta por los estados del $\text{O}2p$ se extiende desde ~ 9 eV hasta ~ 3 eV. El tope o máximo de la banda de valencia (VBM por su

sigla en inglés “*Valence Band Maximum*”) es aproximadamente el mismo en los tres casos y se localiza en torno de los 3 eV¹. La determinación de la posición del VBM en el espectro XPS de un semiconductor no es directa como el caso de la determinación del nivel de Fermi en un metal. Hay diversos enfoques en la bibliografía, desde la determinación de la intersección de la extrapolación de un ajuste lineal del borde de la VB con la línea de base, hasta la utilizada en este trabajo donde se programó una función que considera el producto de una densidad de estados parabólica con la función de distribución de Fermi-Dirac, convolucionada con una función gaussiana que da cuenta del ensanchamiento instrumental, y cuyos detalles pueden encontrarse en el Apéndice A. Tomando como conocida la energía del *gap* para el ZnO ($E_{\text{gap}} \sim 3.3$ eV [216]) se determinó la posición del mínimo de la banda de conducción (CBM por sus siglas en inglés “*Conductive Band Minimum*”) en alrededor de 0.3-0.4 eV por encima del nivel de Fermi. Este resultado concuerda muy bien con lo obtenido en mediciones de transporte eléctrico en NHs de ZnO [203] y da cuenta de la naturaleza intrínseca del ZnO como semiconductor dopado tipo-n.

En los NHs de ZnO sobre grafito compactado (espectro c de la Figura 4.3) el espectro de la VB presenta diferencias en la estructura de los estados del O2p, y el borde de la VB es más abrupto. Esto puede deberse a dos motivos: por un lado la contribución de los fotoelectrones de la VB del grafito sobre el cual están sostenidos los NHs, cuya estructura tiene su máximo de energía alrededor de 15 eV, y por el otro a la contribución de los adsorbatos atmosféricos a las estructuras asociadas al oxígeno, que podrían modificar la emisión de los estados del O2p.

El espectro de fotoemisión en la región de la VB cercana al nivel de Fermi correspondiente a los NHs transferidos a la oblea de Si (espectro d) de la Figura 4.3) difiere a simple vista de los otros puesto que hay señal de fotoelectrones hasta menos de 1 eV del nivel de Fermi. Esto se atribuye a la emisión de fotoelectrones desde el sustrato de Si que queda sin cubrir con nanohilos luego de la transferencia. La Figura 4.4 muestra que el espectro de la Figura 4.3d) queda bien descrito por una combinación lineal de los espectros XPS de Si limpio y el cristal ZnO(0001). Los coeficientes de peso que producen el mejor acuerdo corresponden a tan sólo un 5 % del área analizada cubierta con NHs, lo que está en razonable acuerdo con las imágenes SEM de la Figura 3.26.

¹Las energías de ligadura son en realidad negativas (como se presenta en las Figuras) y están referidas al nivel de Fermi, al que se le atribuye el valor 0, pero el signo negativo se omite por economía de notación.

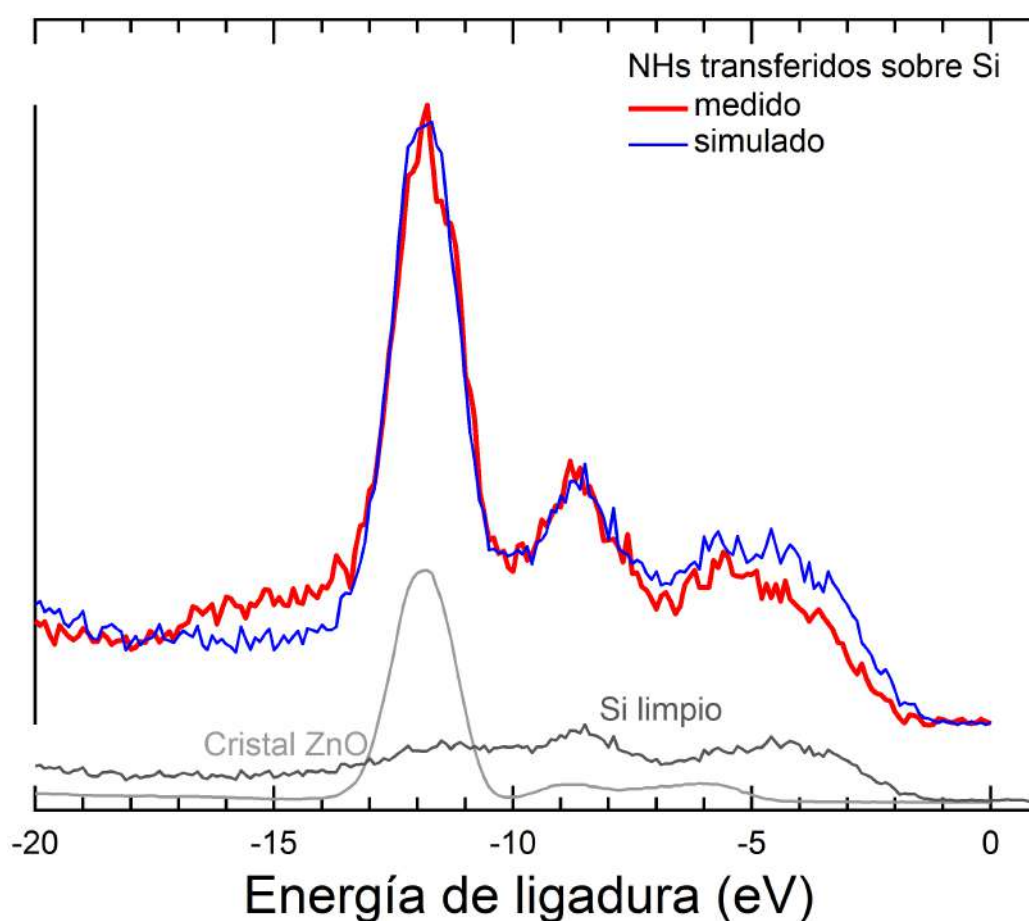


Figura 4.4: Comparación de los espectros medido (rojo) y simulado (azul) de la muestra con NHs transferidos desde las fibras de carbono al sustrato de Si. El espectro simulado resulta de la combinación lineal de los dos espectros que se muestran en la parte inferior, correspondientes al Si limpio y al cristal ZnO(0001).

4.2. Características de la luminiscencia del óxido de zinc

Como regla general las distintas formas del ZnO, desde cristales simples, films, nanohilos, agujas, etc., exhiben a temperatura ambiente dos bandas de luminiscencia: una banda de longitud de onda corta, ubicada cerca del borde de absorción del cristal (en el rango espectral del ultravioleta), y una banda ancha de longitud de onda larga, cuyo máximo generalmente está en el rango espectral verde (ver a modo de ejemplo en la Figura 4.5 el espectro de fotoluminiscencia de un cristal ZnO(0001) medido en este trabajo de tesis a temperatura ambiente). La luminiscencia de borde, cuyo máximo medido a temperatura de He líquido (4 K) está en ~ 3.35 eV y posee un tiempo de decaimiento de ~ 0.7 ns, tiene naturaleza excitónica [90]. En lo que respecta a la luminiscencia verde, a pesar de un gran número de investigaciones, su naturaleza aún no se ha entendido completamente y ha sido motivo de polémica. Se han propuesto

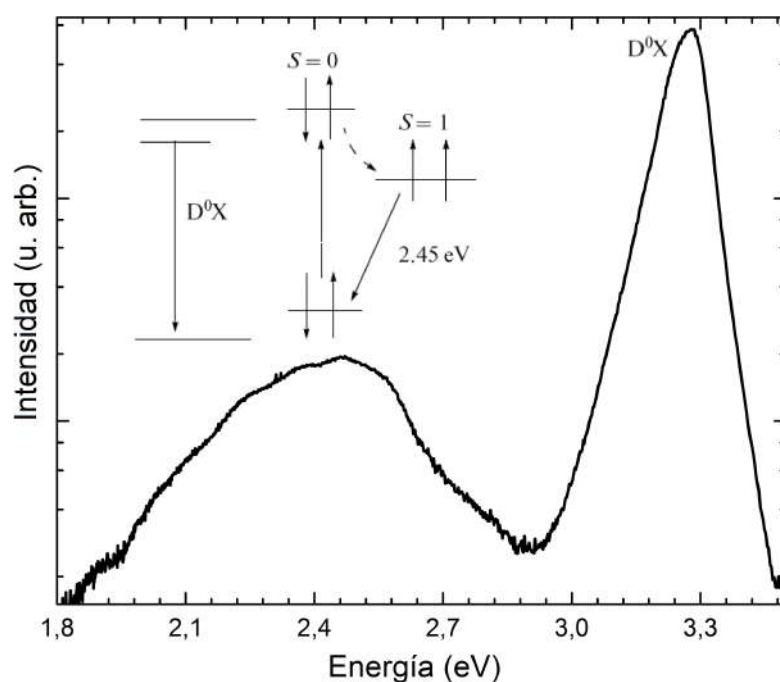


Figura 4.5: Espectro de fotoluminiscencia de un cristal ZnO(0001) medido en este trabajo de tesis a temperatura ambiente. Se presenta un modelo de las transiciones electrónicas que dan lugar a los picos de emisión [217, 218]

los siguientes centros de luminiscencia como posibles responsables de la luminiscencia verde: impurezas de iones Cu^{2+} [219, 220], vacancias de zinc VZ [221, 222], vacancias de oxígeno VO [222–225], iones intersticiales de zinc Zni [226], antisitios de oxígeno [227], y transiciones $\text{Zni} \rightarrow \text{VZn}$ [228].

Como resultado, los autores del *review* [228] llegaron a la conclusión de que varios centros pueden estar involucrados en la luminiscencia verde simultáneamente. Esta situación se produce debido a la imperfección de los cristales de óxido de zinc, la inestabilidad de ciertos defectos puntuales y la variedad de sus formas.

Los datos sobre la posición de los niveles de defectos puntuales en el gap del cristal también difieren. El punto es que, en la red de la wurtzita, los iones intersticiales de zinc Zni y de oxígeno Oi pueden estar en un entorno octaédrico ($\text{Zni}(\text{oct})$, $\text{Oi}(\text{oct})$) y tetraédrico ($\text{Zni}(\text{tet})$, $\text{Oi}(\text{tet})$). Se sabe que los intersticios de oxígeno son siempre más estables en el entorno octaédrico $\text{Oi}(\text{oct})$ [221]. También se observa que, según los datos de [221], las vacancias de oxígeno VO deben predominar en los cristales ricos en Zn, ya que su energía de formación es menor que la de los intersticios Zni . En cristales obtenidos en atmósfera de oxígeno (como los NHs crecidos en este trabajo de tesis), deben predominar las vacancias de zinc VZn. Durante mucho tiempo, la conductividad tipo-n del ZnO se atribuyó a la aparición de impurezas incontrolables. Experimentos recientes demostraron que el zinc intersticial Zni , que es un donador superficial, contribuye considerablemente a la conductividad tipo-n del ZnO [229]. Actualmente, domina una nueva hipótesis que dice que la conductividad tipo-n en ZnO intrínseco en realidad

se debe a dopaje con H, un contaminante de origen atmosférico que en pequeñísimas cantidades es capaz de elevar la concentración de electrones en la banda de conducción en varios órdenes de magnitud [93].

4.2.1. Luminiscencia verde

A continuación se discutirán los modelos básicos de luminiscencia verde y centros de luminiscencia que puedan ser responsables de ello, descartando centros poco probables como ser los iones intersticiales de zinc Zn_i (donor superficial) y los antisitios de oxígeno, cuya energía de formación es alta.

Algunos autores asumen que la banda de luminiscencia verde con un máximo en $\lambda_m = 535 \text{ nm}$ (2.32 eV) y un ancho total a mitad de altura $\Delta E_{1/2} = 330 \text{ meV}$ es causada por iones de cobre, que reemplazan al zinc y pueden ocurrir en ZnO en una pequeña cantidad [219, 220]. Esto se confirma por la similitud de las bandas de luminiscencia de ZnO sin dopar y ZnO:Cu. Además, se observaron máximos equidistantes con una separación de 72 meV (la energía de los fonones ópticos longitudinales del ZnO) a bajas temperaturas en la zona de baja longitud de onda de la banda de luminiscencia verde en ZnO y ZnO:Cu.

Experimentos posteriores demostraron que no existe una correlación entre la concentración de iones de cobre y la intensidad de la luminiscencia verde [224, 225]. Se reveló que la luminiscencia verde de muestras de ZnO recocidas en atmósfera de oxígeno o en aire está relacionada con defectos intrínsecos, vacancias de zinc VZn. Los cálculos en [221] de las posiciones de los niveles de diferentes defectos en ZnO también confirman que la luminiscencia verde surge como resultado de la recombinación de electrones de la banda de conducción por centros VZn. Se demostró que la vacancia de zinc VZn en ZnO es un aceptor, cuyo nivel de base se ubica 0.8 eV por encima del tope de la banda de valencia, mientras que los centros de luminiscencia en semiconductores de tipo-n son generalmente aceptores.

Se demostró en [230, 231] que la luminiscencia verde es causada por transiciones electrónicas entre donores poco profundos y aceptores profundos (VZn), y el mecanismo de la luminiscencia verde en ZnO es similar al de la banda amarilla en GaN. A temperaturas de He líquido, los máximos equidistantes en el borde de longitud de onda corta de la banda de luminiscencia verde tienen una estructura de doblete, que se relaciona con la aparición de dos tipos de donores poco profundos en ZnO con una profundidad de ubicación de 30 y 60 meV [230]. Más tarde, este modelo fue refinado. El experimento se realizó con películas delgadas ($\sim 300 \text{ nm}$) de ZnO con adición de nitrógeno (ZnO:N) [231]. Se observó una dependencia anómala de la intensidad de la luminiscencia verde con la temperatura: la intensidad de la luminiscencia aumentó a medida que se incrementó la temperatura de la muestra desde 15 hasta $\sim 50 \text{ K}$. Un

análisis de los datos obtenidos permitió suponer que, en lugar de donores poco profundos de dos tipos, existen donores de un sólo tipo pero con dos niveles, el estado fundamental y el excitado. Por lo tanto, de acuerdo con [231], la luminiscencia verde se produce como resultado de las transiciones electrónicas desde los estados fundamental (D^0) y excitado (D^*) del donor superficial al aceptor profundo V_{Zn} (transiciones que se muestran a la izquierda en la Figura 4.6

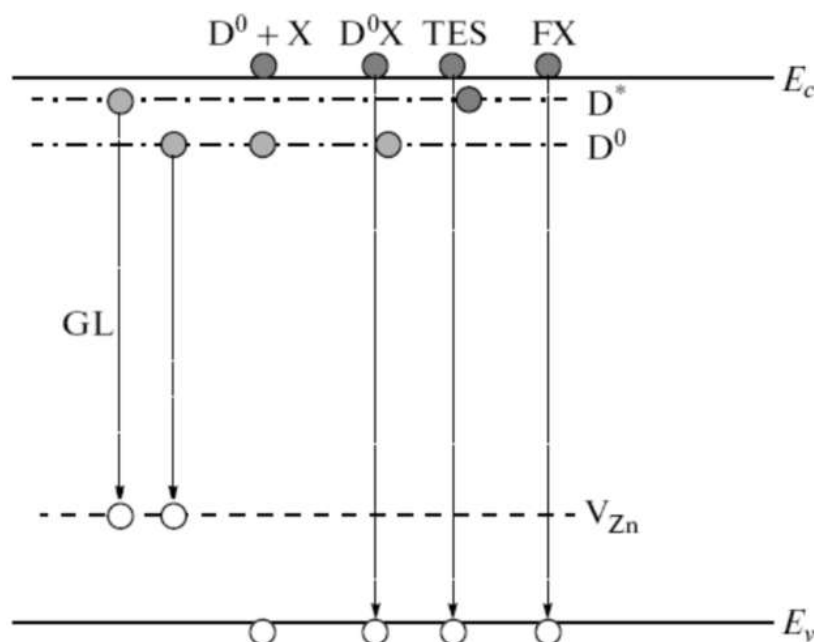


Figura 4.6: Niveles de energía de los centros responsables de la luminiscencia verde (GL) y la luminiscencia de borde en el esquema de bandas del ZnO (modelo de centros V_{Zn}) [231].

Los autores de [222] también utilizaron el modelo de la luminiscencia verde con la participación de transiciones electrónicas de la banda de conducción (o del nivel del donor) a los niveles de las V_{Zn} . Los autores de ese trabajo procedieron del hecho de que la posición calculada del nivel del centro VO es en realidad 2.7 eV más alta que el tope de la banda de valencia (por lo tanto, VO no pueden ser centros de luminiscencia). Observamos que, en la actualidad, sobre la base de una serie de datos experimentales para el nivel fundamental de la vacancia de oxígeno, se acuerda que el nivel del centro VO es 0.9 eV más alto que el tope de la banda de valencia [232] y, por lo tanto, VO pueden aportar centros de luminiscencia.

En [223] se estudiaron películas delgadas de ZnO depositadas sobre sustratos de zafiro. Sobre la base de los datos de recocido de muestras en nitrógeno, oxígeno y aire atmosférico, se concluyó que las vacancias de oxígeno son responsables de la luminiscencia intrabanda a 510 nm (2.43 eV). El modelo de vacancias de oxígeno como centros de luminiscencia verde se confirmó de forma fiable mediante la técnica de resonancia magnética detectada ópticamente (ODMR por sus siglas en inglés *Optically Detected Magnetic Resonance*) [224, 225]. Se estudiaron monocristales de alta pureza, que conte-

nían donores poco profundos con una concentración de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Se encontró que la intensidad de la luminiscencia verde ($E_m = 2.45 \text{ eV}$, $\Delta E/2 = 320 \text{ meV}$) permanece alta hasta 450 K, que es característico de los defectos puntuales profundos. A bajas temperaturas, también se observó la línea de luminiscencia de borde con un máximo de 3.336 eV, que se atribuye a los excitones unidos a donores poco profundos (D0X). Al analizar los datos de ODMR, los autores de [224, 225] mostraron que, en el cristal de ZnO, la energía se transfiere de los excitones (D0X) a las vacancias de oxígeno (centros VO). Bajo la acción de la radiación UV incidente, una vacancia de oxígeno neutro, que contiene dos electrones, pasa a un estado singlete excitado y luego se relaja a un estado triplete excitado ($S=1$), desde donde el centro luminesce (ver Figura 4.5). Se demostró que los centros VO son análogos a los centros F, que han sido bien estudiados en los cristales iónicos CaO, SrO, BaO y MgO.

No se puede dudar de la detección experimental de centros con $S=1$; sin embargo, la interpretación del resultado ha sido una fuente de controversia. Se presentaron algunos argumentos en el trabajo teórico [233], en el que se demostró que la energía de formación de las vacancias de oxígeno VO es relativamente alta y su cantidad en ZnO no puede ser grande. Los autores de [233] siguen el modelo de centros VZn para la luminiscencia verde. Al realizar experimentos ODMR con cristales de ZnO irradiados por electrones, los autores de [234] llegaron a la conclusión de que la señal con $S=1$ del espectro de ODMR debe atribuirse a centros más complicados que aquellos que involucran vacancias simples VO.

El estudio de la dependencia con la temperatura de la posición del máximo de la luminiscencia verde en nanoagujas de ZnO mostró que los siguientes dos procesos contribuyen a esta emisión: (i) la recombinación a alta temperatura de los electrones de la banda de conducción con huecos en los niveles VO y/o (ii) recombinación a baja temperatura de electrones de centros Zn i con huecos en los niveles VO [235], como se esquematiza en la Figura 4.7. A altas temperaturas ($\sim 300 \text{ K}$), se produce la transferencia térmica de un electrón desde el nivel Zn i a la banda de conducción y luego su recombinación tiene lugar con un hueco en el nivel VO (Figura 4.7(a)). Como resultado, a 300 K, el máximo de la banda de luminiscencia verde se ubica a 2.25 eV, con un ancho medio de 600 meV. A bajas temperaturas, el electrón de la banda de conducción se captura en el nivel Zn i y luego se recombina con un hueco en el nivel VO (Figura 4.7(b)). Como resultado, a 50 K, el máximo de la banda de luminiscencia verde se ubica en 2.1 eV, con un ancho medio de 400 meV. Los autores de [235] consideran que sus resultados experimentales son consistentes con los datos de ODMR de [225].

En [236] se investigó un solo cristal de ZnO con una alta resistividad ($\sim 2 \text{ k}\Omega \text{ cm}$) que se obtuvo mediante la introducción de una pequeña cantidad de iones de litio. Para determinar si los centros VO o VZn son responsables de la luminiscencia verde, las muestras se recocieron a una temperatura alta (hasta 1050 °C) en atmósfera de

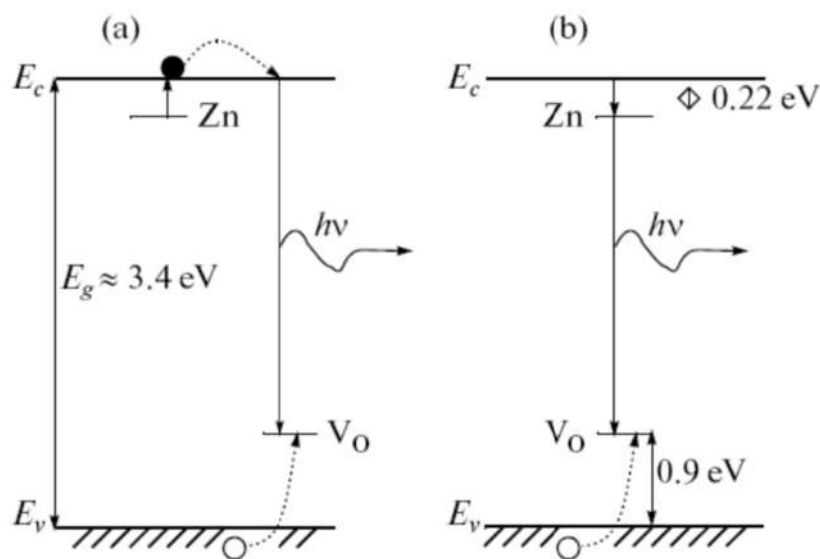


Figura 4.7: Posiciones de los niveles y transiciones electrónicas responsables de la luminiscencia verde (modelo de centros VO) a (a) altas (~ 300 K) y (b) bajas (< 50 K) temperaturas [235].

oxígeno o en vapor de zinc. Se demostró que, en muestras con un exceso de oxígeno, el máximo de la banda de luminiscencia verde se ubica a 2.35 ± 0.05 eV, y las vacancias de zinc V_{Zn} son las responsables de la luminiscencia. En muestras con un exceso de zinc, el máximo de la banda de luminiscencia verde se ubica a 2.53 ± 0.05 eV y los centros de luminiscencia son vacancias de oxígeno VO. Claramente, en muestras con exceso de O, también se forman centros intersticiales de oxígeno O_i , mientras que, en muestras con exceso de Zn, se forman centros intersticiales de zinc Zn_i con centros de los dos tipos que forman niveles poco profundos en el cristal.

El análisis de todos los datos discutidos anteriormente sugiere que, en el óxido de zinc con un exceso de zinc ($ZnO:Zn$), las vacancias de oxígeno VO son responsables de la luminiscencia verde (como se cree es el caso de los NHs crecidos por transporte en fase vapor dentro del horno tubular que se obtuvieron en este trabajo de tesis). Los centros se pueden excitar a través de estados de excitón ($D0X$) [224, 225], o a través de centros Zn_i de donores, o de manera recombinante [235]. En muestras con un exceso de oxígeno, los centros V_{Zn} son responsables de la luminiscencia verde.

Finalmente, estudios realizados sobre nanoestructuras de ZnO por transporte en fase vapor encontraron una notable correlación entre el cociente de intensidades de la fotoluminiscencia de defectos y la excitónica, con las superficies específicas de las nanoestructuras [163]. Esta relación no dependiente de la forma de la nanoestructura indica que la formación de defectos por vacancias de oxígeno en las superficies están detrás de la emisión visible en las nanoestructuras de ZnO.

4.2.2. Luminiscencia de borde

El tiempo de desexcitación de la luminiscencia de borde está en el rango de los sub-nanosegundos; por lo tanto, este fenómeno es más importante para dispositivos de alta velocidad (láseres, centelladores, etc.). La luminiscencia de borde implica la participación de excitones libres (FXs por la sigla en inglés *Free eXcitons*), excitones ligados a aceptores y donores y sus dos electrones satélites, y pares donor-aceptor; además, se detectan réplicas fonónicas. La variedad completa de líneas que pertenecen a los centros mencionados anteriormente se describió en detalle en [90]. A continuación se considerarán los datos experimentales sobre el estudio de la luminiscencia de borde que son de mayor interés para este trabajo de tesis.

En [237] se compararon los parámetros de la luminiscencia de borde en cristales de ZnO, nanocristales con un tamaño de partícula promedio de 20 nm, y puntos cuánticos con un tamaño de partícula de 4 nm, que es aproximadamente dos veces más grande que el diámetro del excitón (~ 2 nm) en ZnO. En los espectros de fotoluminiscencia de las muestras predomina la radiación de excitones D0X con un máximo de 3.25 eV a 300 K. La intensidad de la luminiscencia aumenta al disminuir el tamaño de las partículas, mientras que el ancho medio de la banda cambia de la siguiente manera: 172, 95, y 85 meV para puntos cuánticos, nanocristales y cristal, respectivamente.

La extinción o *quenching* de la luminiscencia con la temperatura está descrita por la bien conocida fórmula:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + Ae^{-E_a/k_B T}} \quad (4.1)$$

donde $I(T)$ es la intensidad de la luminiscencia a la temperatura T , I_0 es la intensidad inicial a bajas temperaturas, E_a es la energía de activación, y A es una constante. En estudios de *quenching* con la temperatura de la luminiscencia de borde, se obtuvieron los siguientes valores para la energía de activación: para el cristal, $E_a = 59.0$ eV [237], y para películas delgadas, $E_a = 59.7$ eV [238]; ambos valores concuerdan bien con la energía de enlace del excitón de 60 meV en ZnO.

Las posiciones del máximo del pico excitónico con la temperatura $E_m(T)$ siguen los cambios en el gap del cristal y están determinadas por la fórmula de Varshni [239]:

$$E_m(T) = E_m(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \Theta_D} \quad (4.2)$$

donde $E_m(T)$ es el máximo de la emisión en $T = 0$ K, Θ_D es la temperatura de Debye (para ZnO se asumió $\Theta_D = 920$ K) y α es una constante. Para excitones D0X en el cristal, se encontró que $E_m(0) = 3.360$ eV y $\alpha = 0.67$ meV/K [236].

En películas delgadas de ZnO crecidas en la superficie (111) de CaF₂ a 10 K, predomina la línea de fotoluminiscencia con $E_m = 3.366$ eV y $\Delta E_{1/2} = 12$ meV, de la cual son responsables los excitones que están unidos a donores neutros D0X [240]. Al

calentar a temperatura ambiente, se observa un ensanchamiento natural de la línea y sus máximo se corre hacia el rango de ~ 3.29 eV.

El efecto de la concentración de electrones libres (en el rango de 10^{13} a 10^{18}cm^{-3}) sobre la posición del máximo de la luminiscencia de borde en cristales de ZnO se estudió en [241]. Se demostró que, a 300 K, el máximo de fotoluminiscencia se desplaza de 3.312 eV a $n_e = 10^{13}\text{cm}^{-3}$ hacia ~ 3.27 eV a $n_e = 10^{18}\text{cm}^{-3}$. Sobre la base de datos a bajas concentraciones n_e , se determinó el ancho del gap del cristal en $E_g = 3.372$ eV. Se supone que el cambio en la posición del máximo de FX hacia energías menores al aumentar n_e se debe a una disminución en el ancho del gap.

Además de las emisiones excitónicas cercanas al borde de banda, se observaron una serie de características en los espectros de FL entre 3.35 – 3.30 eV, como se muestra en la Figura 4.8(a).

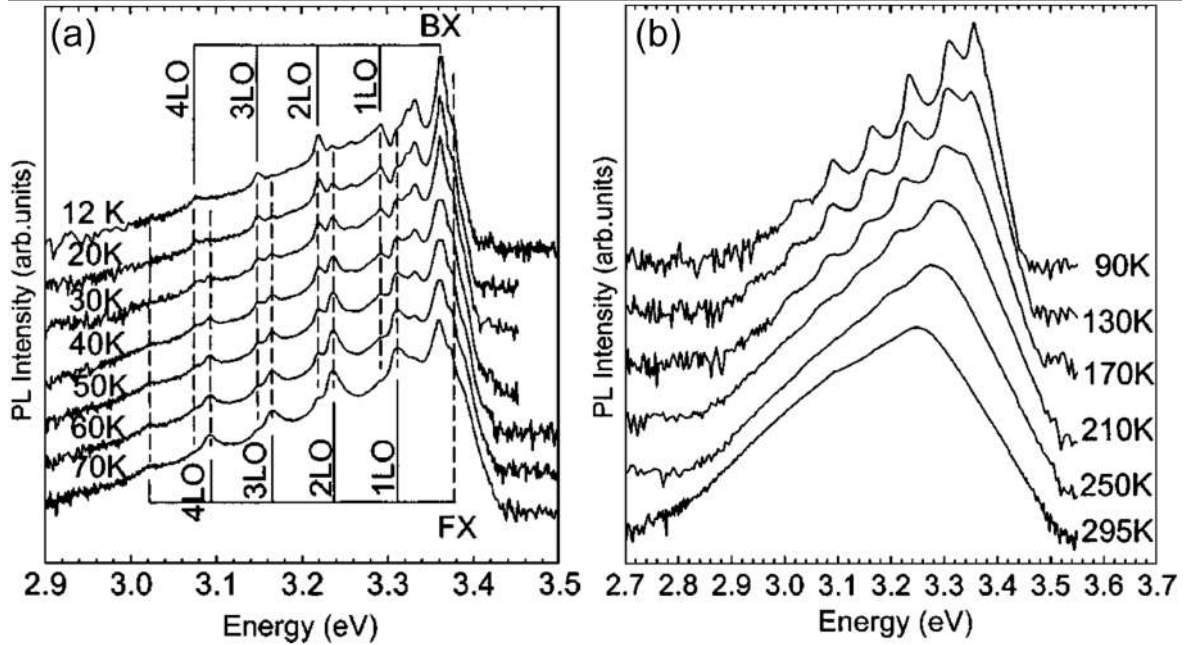


Figura 4.8: (a) Espectros de FL medidos a distintas temperaturas, desde 12 hasta 70 K. Las líneas cortadas indican las líneas de emisión que involucran réplicas fonónicas de los excitones libres y los excitones ligados. (b) Cambios en la forma de línea de los espectros de FL de ZnO a distintas temperaturas. La FL distintivamente angosta de las emisiones por réplicas fonónicas evoluciona en una banda de emisión sin rasgos distintivos con la emisión 1LO como máximo a medida que la temperatura aumenta. Los espectros están representados en escala logarítmica y desplazados verticalmente para mayor claridad. [242].

Empezando desde la región de energía más alta, las características espectrales principales de la FL incluyen dos líneas de emisión relativamente intensas y dos conjuntos de picos equi-espaciados (hasta cinco). La intensidad de la señal de un conjunto disminuye y la otra aumenta a medida que la temperatura de la muestra aumenta de 12 a 70 K. Las dos líneas de emisión localizadas al lado del pico de emisión por excitones ligados, con energías de 3.3238 y 3.3324 eV provienen posiblemente de procesos de recombinación radiativa que surgen de transiciones del par donador-aceptor, en lugar de

transiciones por dos electrones, porque la separación de energía entre ellos es mucho más grande y sus anchos de línea son mucho más amplios que los de los excitones ligados.

Basándose en la dependencia con la temperatura observada y las separaciones de energía medidas de la Figura 4.8, el primer conjunto de picos de FL equi-espaciados puede atribuirse a líneas de fonones ópticos longitudinales (LO) que resultan de la emisión simultánea de fotones y fonones en el proceso de aniquilación de los excitones libres. Una relación general para las líneas de emisión que involucran la fonones y fotones puede escribirse [242]

$$E_m = E_0 - m\hbar\omega_{\text{LO}} + \Delta E \quad (4.3)$$

donde E_m denota la posición de energía del pico espectral, E_0 es la energía del excitón en $\mathbf{K} = 0$, m es un entero, y $\hbar\omega_{\text{LO}} \approx 72 \text{ meV}$ es la energía del fonón LO [243]. El término ΔE es la energía cinética de los excitones libres en el cristal.

Suponiendo una distribución Maxwelliana [244, 245] para los excitones termalizados, se obtiene que la separación de la primera línea de emisión de fonones de la emisión de excitones libres es ligeramente menor que $\hbar\omega_{\text{LO}}$. En la Figura 4.8 se observa que la intensidad de las dos series de picos, una asociada con excitones libres y la otra con ligados, presenta una dependencia opuesta con la temperatura. Las intensidades de las réplicas fonónicas de los excitones libres aumentan con la temperatura mientras que las intensidades de las réplicas de los excitones ligados disminuye con la temperatura, y no se detectan para temperaturas mayores que 70 K. Este efecto puede atribuirse principalmente al cambio en la ocupación térmica de los estados fundamentales de los excitones libres y ligados. La veloz disminución de la intensidad de emisión es el resultado de la rápida ionización térmica de los excitones ligados al aumentar la temperatura [246].

En la Figura 4.8(b) se presentan espectros de FL medidos a temperaturas más altas que las de la Figura 4.8(a). Las líneas de emisión angostas y bien resueltas de las réplicas fonónicas de los excitones libres se ensanchan térmicamente y evolucionan hacia una curva de FL asimétrica y sin rasgos distintivos. Al mismo tiempo, la intensidad de las emisiones por excitones ligados disminuye rápidamente. De los resultados de la Figura 4.8(b) se observa claramente que el máximo del espectro de FL coincide con la emisión de la réplica fonónica 1LO de los excitones libres ($E_{\text{FX}} - 1\text{LO}$). Se convierte en el pico principal de FL a temperaturas mayores de 130 K. Como resultado, la posición del pico de FL a temperatura ambiente es más baja que la energía del excitón libre en ZnO en un cantidad aproximada de $\hbar\omega_{\text{LO}} - \Delta E$, donde ΔE es la energía correspondiente al máximo de los excitones libres ocupados térmicamente. A temperatura ambiente, con $\Delta E \approx k_B T/2 = 12.5 \text{ meV}$, el corrimiento esperado del máximo de la línea de FL es

igual a $\hbar\omega_{\text{LO}} - \Delta E \approx 60 \text{ meV}$, que está cerca de la diferencia de energía observada experimentalmente de 63 meV entre la posición del pico de FL y la energía del excitón libre a temperatura ambiente [247]. La forma asimétrica del espectro de FL con una cola distintiva a baja energía puede atribuirse a la contribución de las réplicas fonónicas de orden superior.

Resulta interesante notar que la emisión por excitones libres con cero fonones ($\mathbf{K} \approx 0$) se vuelve más débil que los procesos de aniquilación asistidas por fonones 1LO y 2LO para excitones libres en ZnO a medida que la temperatura aumenta. Esto indica que el acoplamiento fonón-LO - excitón es muy eficiente para este material altamente polar. La constante de acoplamiento fonón-LO - excitón para ZnO reportada en [248] para mediciones de absorción es casi cuatro veces más alta que la de GaN y aproximadamente ocho veces más alta que la de ZnSe [248]. A medida que la energía cinética media de los excitones libres aumenta con la temperatura, la redistribución térmica produce un número decreciente de excitones cerca del centro de la zona de Brillouin, reduciendo la eficiencia de la recombinación radiativa. Como resultado, la emisión simultánea de fotones y fonones LO se convierte en el proceso de aniquilación de excitones libres más eficiente. Además, la energía de enlace de excitón libre de $\sim 60 \text{ meV}$ es casi resonante con la energía de fonón-LO de $\sim 72 \text{ meV}$ en ZnO, resultando en una mejora adicional de la interacción electrón-fonón.

Todos estos resultados demuestran que a temperatura ambiente la FL del ZnO está dominada por las emisiones de las réplicas fonónicas LO de los excitones libres con el máximo ubicado cerca de la energía $E_{\text{FX}} - 1\text{LO}$ [164, 249].

4.2.3. Interrelación entre la luminiscencia verde y la de borde

Tanto los defensores del modelo de vacancias de zinc [231] como los del modelo de vacancias de oxígeno [224] han observado que la luminiscencia verde está interrelacionada con la luminiscencia de borde. Las transiciones radiativas básicas en ZnO en las que VZn sirven como centros de luminiscencia se muestran en la Figura 4.6 [231]. Como se señaló, la luminiscencia verde surge como resultado de las transiciones electrónicas desde el estado fundamental (D^0) y los estados excitados (D^*) de un donador superficial a un aceptor profundo VZn. Para la luminiscencia de borde, en la Figura 4.6, también se observan transiciones que corresponden a la emisión de luminiscencia de los excitones libres (FX), de los excitones ligados a donores neutros (D^0X) y de sus satélites de dos electrones (TES). A baja temperatura, los electrones del estado fundamental no participan en la luminiscencia verde; sin embargo, con el aumento de la temperatura, los excitones ligados decaen según la reacción $D^0X \rightarrow D^0 + \text{FX}$, lo que conduce a la participación de donores neutros en las transiciones radiativas $D^0 \rightarrow \text{VZn}$ y a un aumento de la intensidad de la luminiscencia verde. Los TES también pueden transferir electrones

a un nivel donador excitado (ver Figura 4.6), es decir, contribuir a la intensidad de la luminiscencia verde.

En muestras de ZnO con centros de luminiscencia en forma de vacancias de oxígeno, también se produce la transferencia de energía de los excitones a la VO [225]. La contribución de la luminiscencia verde al espectro excitónico se da en forma de una banda ancha (estados excitados de vacancias de VO) con un máximo de 3.5 eV y un ancho medio de 300 meV, y un máximo agudo en el rango de formación de excitones ligados (~ 3.35 eV) [225].

4.3. Fotoluminiscencia de NHs de ZnO crecidos sobre sustratos carbonosos

En la Figura 4.9 se presentan los espectros de FL a temperatura ambiente de los NHs de ZnO crecidos sobre grafito compactado sobre el fondo del crisol (línea naranja) y en pastillas (línea verde), de los NHs en el pincelito de fibras de carbono (línea azul) y transferidos sobre Si a partir de fibras de carbono (línea violeta), comparados a los espectros del cristal ZnO(0001) (línea roja) y de los NHs convencionales crecidos sobre Si precatalizado con Au (línea negra). Lo primero que destaca en la Figura 4.9 es la alta intensidad de emisión ultravioleta en ~ 3.3 eV para los NHs en sustratos carbonosos, acompañada por una muy baja intensidad de emisión visible (centrada en la región espectral verde), en contraste con lo que ocurre con los NHs crecidos sobre Si, donde la emisión visible debida a la presencia de estados de defecto en la superficie de las nanoestructura [163], es considerablemente más importante que la emisión debida a la recombinación de borde. Esto se puede ver más claramente en el recuadro de la Figura 4.9 donde los espectros de FL se presentan con la intensidad en escala logarítmica.

Para todas las muestras estudiadas se determinaron las intensidades UV y verde a partir de la integración numérica de los picos de FL y se calcularon las respectivas relaciones de intensidad UV-verde que se presentan en la Figura 4.10. Como se comentó para los espectros de FL en la Figura 4.9, lo que inmediatamente llama la atención en la Figura 4.10 es el hecho de que la emisión UV es casi 85 veces mayor que la emisión verde para la laminilla de NHs sobre grafito compactado en el fondo del crisol, lo que lleva a una relación de intensidades UV-verde 20 veces mejor que la medida para el cristal ZnO(0001) (donde se supone que los defectos e impurezas que conducen a la emisión verde son mínimos) y para las otras muestras de NHs de ZnO en sustratos carbonosos (NHs sobre pastillas de grafito y NHs en el pincelito de fibras de carbono). La relación de emisión UV-verde es un factor importante para el diseño de dispositivos fotónicos y electro-fotónicos de ZnO que funcionen en la región espectral ultravioleta,

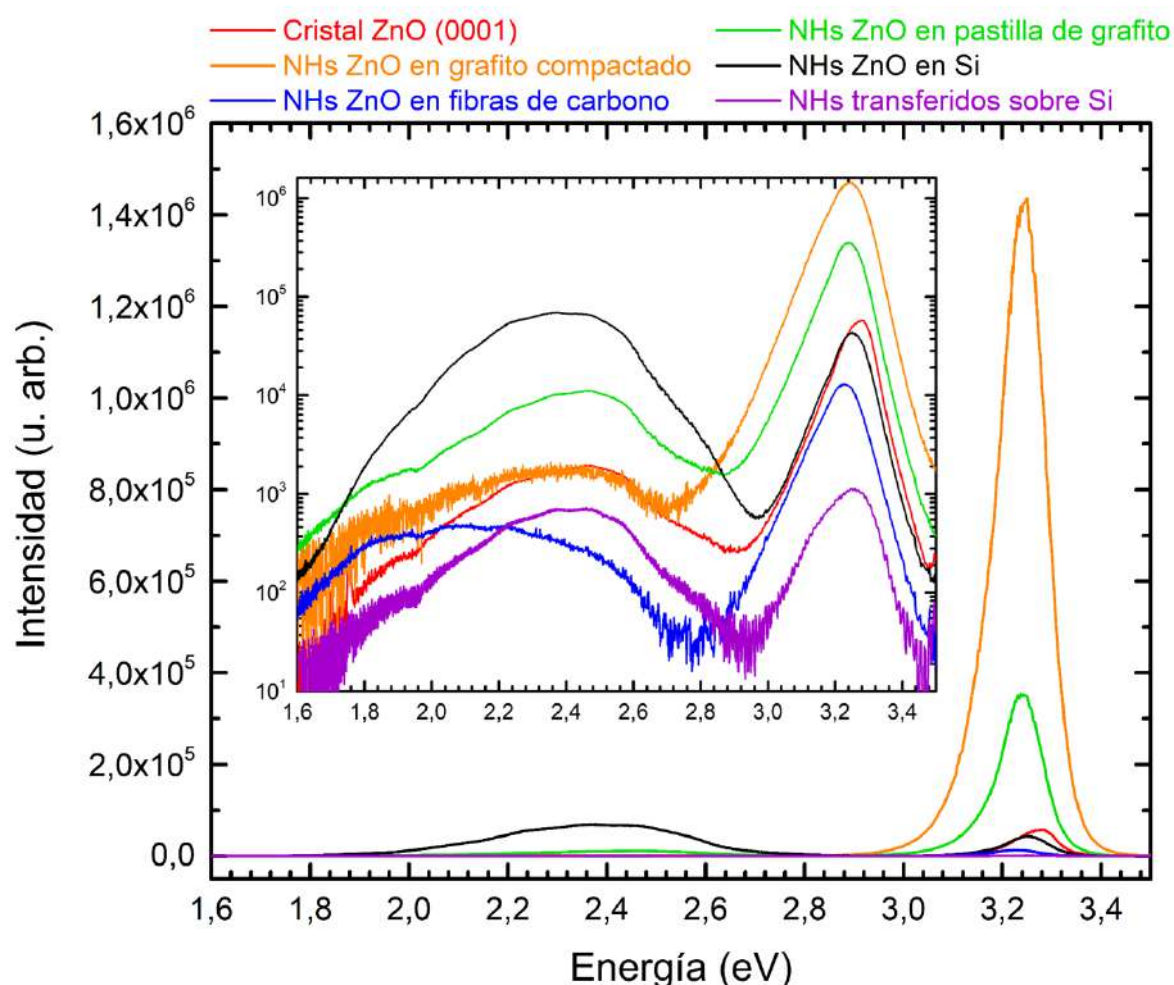


Figura 4.9: Espectros de fotoluminiscencia de NHs de ZnO crecidos sobre grafito compactado sobre el fondo del crisol (línea naranja) y en pastillas (línea verde), de los NHs en el pincelito de fibras de carbono (línea azul) y transferidos sobre Si a partir de las fibras de carbono (línea violeta), comparados con los espectros del cristal ZnO(0001) (línea roja) y de los NHs convencionales crecidos sobre Si precatalizado con Au (línea negra). El recuadro muestra los espectros de fotoluminiscencia presentados con la intensidad en escala logarítmica para una mejor apreciación de las diferencias en la intensidad de emisión ultravioleta y visible para cada muestra.

porque estos dos procesos de emisión compiten entre sí, y se han propuesto varias y diversas técnicas para lograr el aumento de la emisión excitónica y disminución de la emisión relacionada con defectos, como ser la formación de estructuras “*core-shell*” de ZnO/MgO donde se obtuvieron hasta 2 órdenes de magnitud de mejora en esta relación de emisión [164]. Para los NHs en grafito compactado, la relación UV-verde es $\sim 10^3$ veces (3 órdenes de magnitud) más grande que la obtenida para NHs de ZnO crecidos sobre Si por el método de transporte en fase vapor convencional [210], y sin la necesidad de ningún tipo de tratamiento posterior sobre las nanoestructuras para mejorar su FL ultravioleta.

Otra característica que llama la atención en la Figura 4.9 son las diferencias entre el espectro de FL de los NHs crecidos sobre las fibras de carbono (línea azul) y los NHs transferidos sobre Si a partir de las fibras de carbono (línea violeta), principalmente

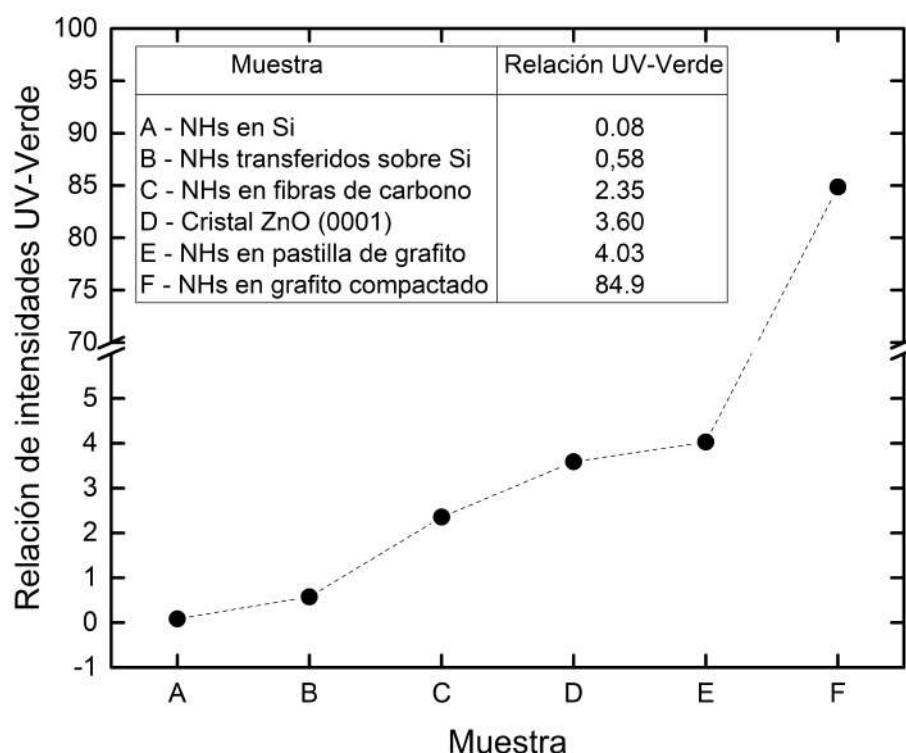


Figura 4.10: Relaciones de intensidad UV-verde para las distintas muestras de ZnO estudiadas por FL.

en la forma de la banda de emisión visible. Esto podría deberse a la introducción de defectos en los NHs por efecto de la presión y esfuerzo mecánico al que son sometidos durante la transferencia en seco descrita en el Capítulo 3.7.2.

4.4. Discusión

A partir de las mediciones de FL de las Figuras 4.9 y 4.10 se observa que la emisión de naturaleza excitónica de los NHs de ZnO crecidos sobre grafito compactado sobre el fondo del crisol es mucho más intensa que la obtenida en NHs sobre Si, además de que la emisión debida a estados de defecto en la superficie está prácticamente suprimida, lográndose una relación de intensidades UV-verde que supera incluso a la de un monocristal de ZnO. Por lo analizado en las imágenes SEM de la Figura 3.14 del Capítulo 3.5, los NHs crecidos sobre grafito compactado pueden llegar a ser hasta ~ 4 veces más largos que los obtenidos sobre otros sustratos, por lo que en primera instancia se analiza si la mejora observada en la relación UV-verde puede deberse a efectos ópticos dentro de los NHs. Con este fin se estudió la dependencia de la FL de estos NHs con la potencia de excitación del láser, comparando con los resultados obtenidos en NHs crecidos sobre Si y en el cristal ZnO(0001). Para modificar la potencia de excitación de la FL se colocaron diferentes combinaciones de atenuadores lineales a la salida del láser y se registraron los espectros correspondientes a cada muestra, que se presentan

en escala logarítmica de intensidad en el set de espectros de los paneles (a), (b) y (c) de la Figura 4.11.

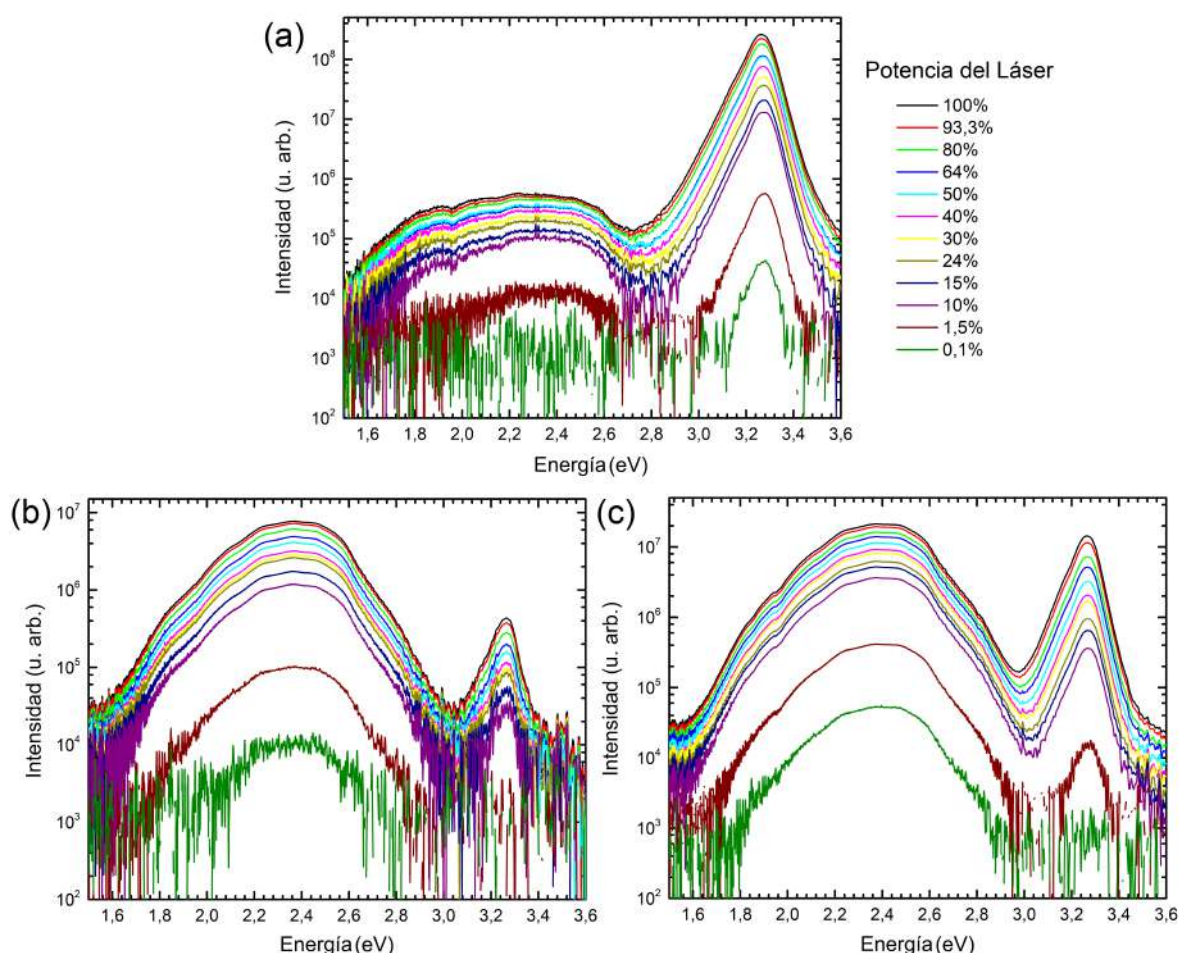


Figura 4.11: FL a temperatura ambiente para NHs de ZnO crecidos sobre grafito compactado (a), Si precatalizado con Au (b) y un cristal ZnO(0001) (c) para diferentes porcentajes de la potencia de excitación.

A medida que la potencia de excitación se reduce a cero, los picos de emisión disminuyen su intensidad de forma no-lineal y tal como se ha reportado en la bibliografía, para menores potencias de excitación la emisión debida a estados de defecto se vuelve relativamente “más fuerte” que la emisión excitónica, lo que sugiere que los distintos mecanismos de emisión se ven afectados de forma diferente por la variación de la potencia de excitación durante la FL [250]. Es notable que la emisión excitónica UV en los NHs crecidos en grafito compactado (panel (a) de la Figura 4.11) es tan intensa que incluso cuando la potencia del láser es de tan sólo un 0.1 % de la potencia inicial, sigue siendo medible, a diferencia de lo que se observa para los NHs en Si y el cristal ZnO(0001) en los paneles (b) y (c) de la Figura 4.11, donde para esta potencia de excitación sólo sobrevive la señal de la emisión por defectos en el espectro visible.

En la Figura 4.12 (a) y (b) se presenta la evolución de la intensidad normalizada para la emisión visible y UV con el % de potencia de excitación del láser para los NHs

de ZnO sobre grafito compactado (línea naranja), sobre Si (línea negra) y el cristal ZnO(0001) (línea roja); y en los paneles (c) y (d) el comportamiento correspondiente de las relaciones de intensidad UV-verde y verde-UV respectivamente para cada una de las muestras.

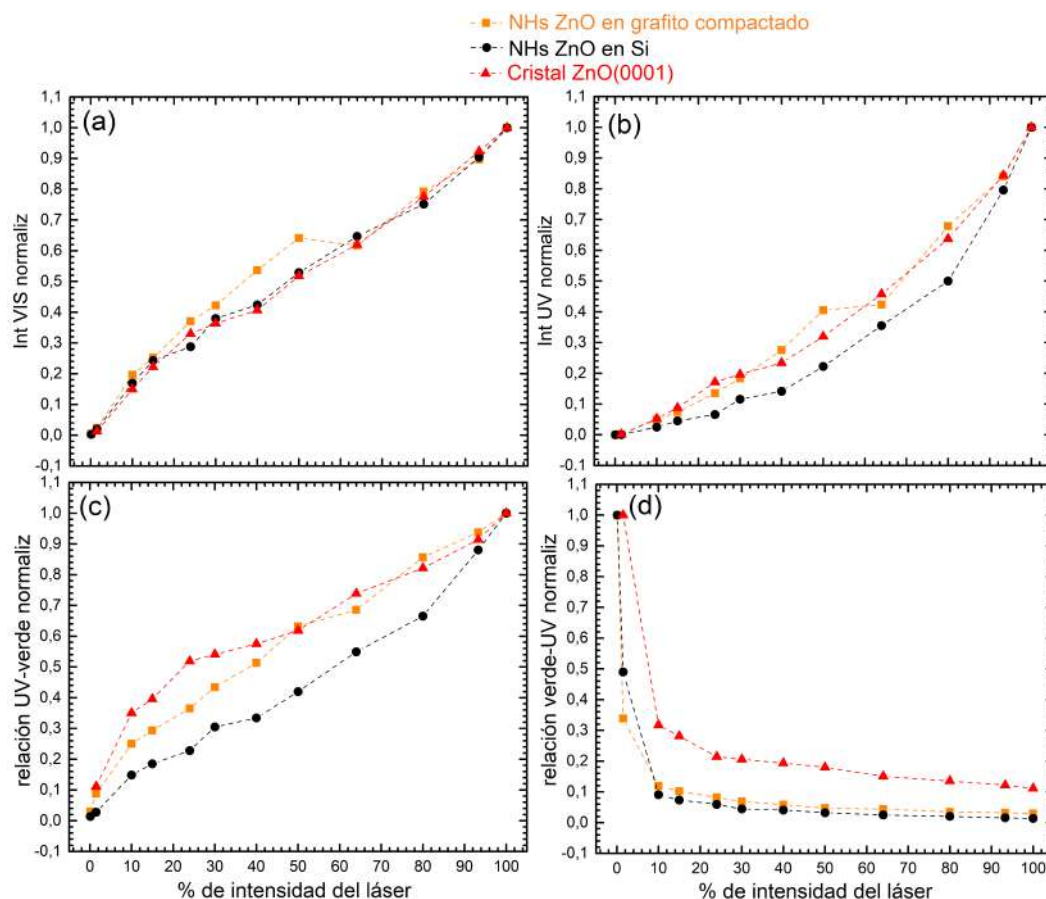


Figura 4.12: (a) Intensidad visible normalizada, (b) intensidad UV normalizada, (c) relación de intensidades UV-verde normalizada y (d) relación de intensidades verde-UV normalizada en función del % de intensidad del láser durante medidas de FL para NHs de ZnO sobre grafito compactado (línea naranja), NHs de ZnO sobre Si (línea negra) y un cristal ZnO(0001) (línea roja).

El análisis de la Figura 4.12 muestra que existe una dependencia de la intensidad normalizada de la FL con la potencia del láser para las tres muestras de ZnO, aproximadamente lineal para la emisión visible y súper-lineal para la emisión de borde de banda. Además, como puede verse en las Figuras 4.12 (c) y (d), la intensidad relativa de emisión está significativamente afectada por la potencia de excitación. Por lo tanto, es necesario tener mucha precaución a la hora de utilizar datos de diferentes fuentes bibliográficas o incluso al comparar mediciones realizadas en el mismo laboratorio puesto que no es correcto comparar espectros de FL a menos que hayan sido obtenidos bajo la misma potencia de excitación [250], dato no menor a tener en cuenta puesto que en el área de la nanotecnología de semiconductores es muy usual utilizar espectros de FL para dar cuenta de la densidad de defectos y calidad de una muestra. A pesar de este

resultado interesante, la evolución de la FL para los NHs de ZnO sobre grafito compactado con la potencia del láser sigue el mismo comportamiento que para las otras muestras, lo que indicaría un mecanismo de generación de la luminiscencia UV similar para las diferentes muestras, a pesar de la gran diferencia de intensidades.

No obstante, cuando se analizan más cuidadosamente los picos de FL UV normalizados para diferentes porcentajes de la potencia de excitación (Figura 4.13), medidos en NHs de ZnO crecidos sobre grafito compactado (a), Si precatalizado con Au (b) y un cristal ZnO(0001) (c), se observa un efecto interesante: Mientras que para los NHs sobre

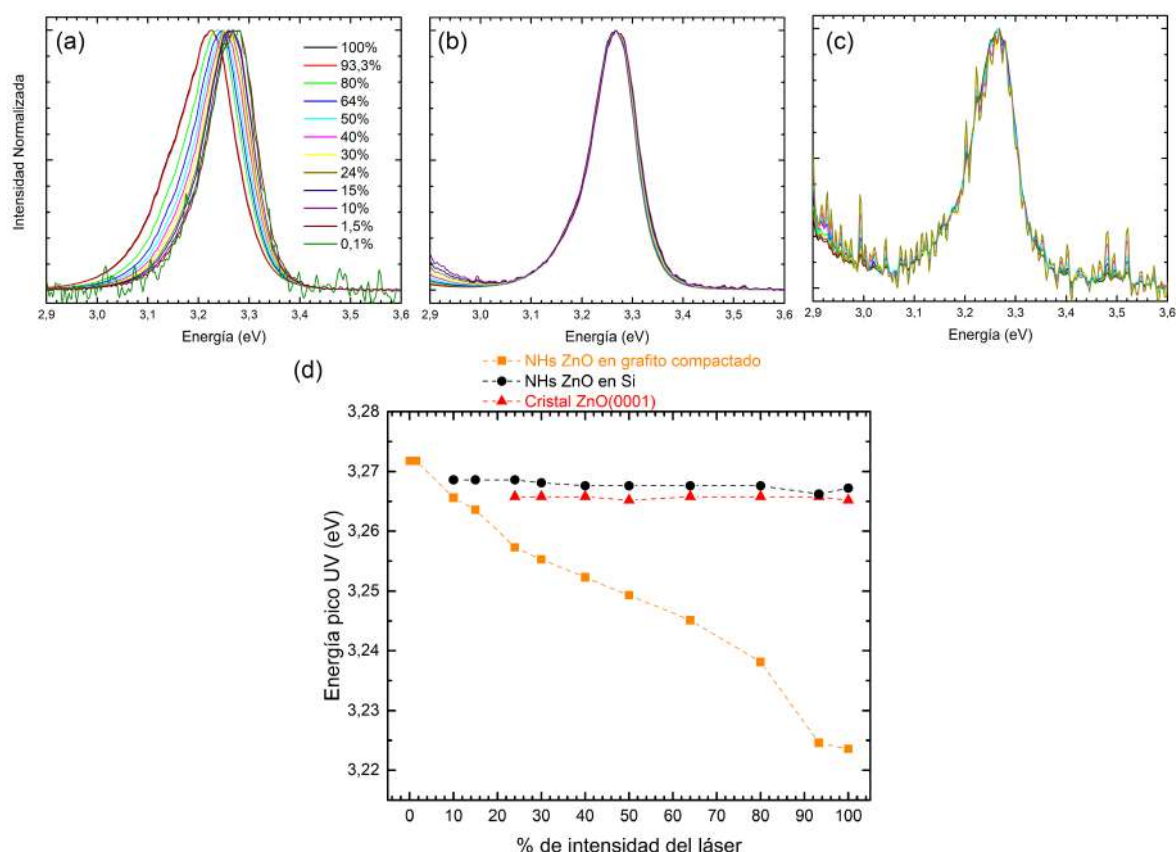


Figura 4.13: Picos de FL UV normalizados para diferentes porcentajes de la potencia de excitación, medidos en NHs de ZnO crecidos sobre (a) grafito compactado, (b) Si precatalizado con Au y (c) un cristal ZnO(0001). (d) Posición del pico de FL UV en función de la potencia del láser.

Si (b) y para el cristal ZnO(0001) (c) no hay corrimiento en la posición del pico de FL UV, para los NHs sobre grafito compactado se aprecia un importante corrimiento hacia menores energías (*redshift* o corrimiento al rojo) al aumentar la potencia de excitación, como se observa al graficar la posición en energía del pico UV en función del porcentaje de intensidad del láser (d). Esto indica claramente que en el gran aumento de la intensidad de emisión UV en los NHs sobre grafito compactado está asociada la activación de un mecanismo de emisión diferente. En la bibliografía hay reportes de *redshift* al aumentar la potencia de excitación en mediciones de emisión estimulada en películas delgadas de ZnO, atribuido a un pequeño cerramiento del *gap* por el gran aumento de

la densidad de carga fotoexcitada [251]; esto llevaría a pensar en la posibilidad de que la enorme intensidad de emisión UV que se observa en los NHs de ZnO sobre grafito compactado se deba a emisión estimulada dentro de los mismos. Por otro lado, estudios de la fotoluminiscencia en función de la potencia de excitación en films de ZnO a baja temperatura [252] no observa *redshift* sino que evidencian la presencia de dos picos de FL en el UV, uno atribuido a excitones ligados a defectos en 3.33 eV y otro a excitones ligados a donores en 3.37 eV, para los cuales encuentran un comportamiento superlineal y lineal, respectivamente, al cambiar la potencia de excitación. Como el pico a menor energía crece “más rápido” con la potencia, es posible imaginar que al ensancharse y superponerse los picos en mediciones realizadas a temperatura ambiente (como las de este trabajo), este efecto se vería como un corrimiento de la banda conjunta hacia el rojo cuando se aumenta la potencia del láser. Con los datos a mano, no es posible determinar completamente el mecanismo de emisión que lleva a la enorme intensidad de UV en estas muestras, para lo cual se recomienda para próximos estudios extender las medidas de FL a bajas temperaturas o realizarlas resueltas en tiempo.

Con el objeto de comparar las formas de bandas espectrales, en la Figura 4.14 se presentan los picos de emisión verde (panel (a)) y UV (panel (b)) normalizados y alineados en posición de las tres muestras de ZnO estudiadas, cuando el láser está al 100 % de potencia.

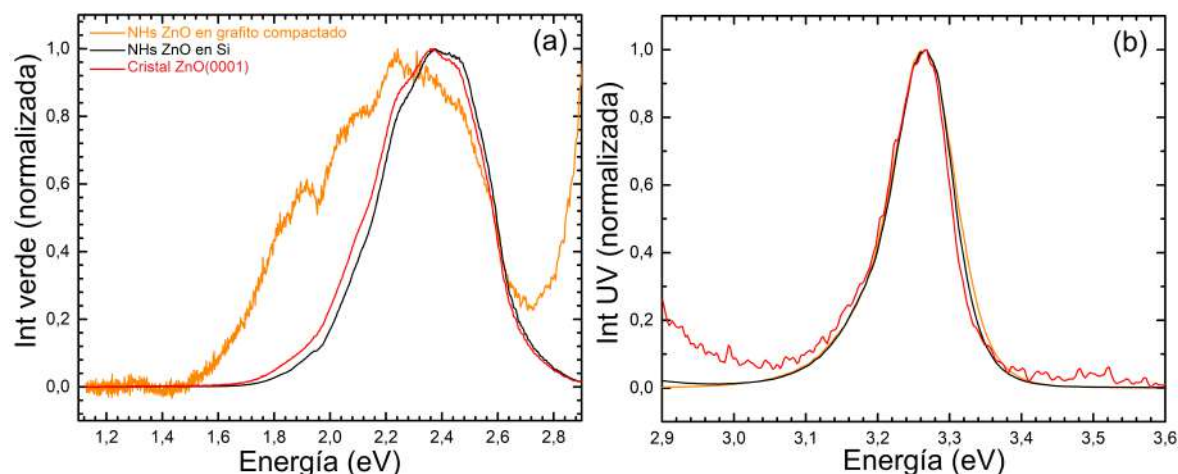


Figura 4.14: Picos de FL verde (a) y UV (b) normalizados y alineados en posición para NHs de ZnO sobre grafito compactado (línea naranja), sobre Si (línea negra) y un cristal ZnO(0001), con el láser al 100 % de potencia.

En las tres muestras de ZnO los picos de emisión UV se superponen sin diferencias apreciables en la estructura, y están dominados principalmente, como ya se dijo, por las réplicas fonónicas de la emisión de excitón libre [242]. Algo muy diferente ocurre para el pico de emisión verde debida a estados de defecto; mientras para los NHs de ZnO sobre Si y el cristal ZnO(0001) los picos se solapan casi completamente en su forma, dando cuenta de que los procesos de recombinación que dan lugar a esta

emisión son prácticamente iguales para ambas muestras, el pico verde correspondiente a los NHs de ZnO sobre grafito compactado presenta marcadas diferencias (notar que si bien las intensidades fueron normalizadas para poder comparar los espectros, en los espectros “crudos” la intensidad de esta emisión es prácticamente despreciable en los NHs sobre grafito compactado respecto de la emisión verde de las otras muestras de ZnO). Esta diferencia condujo a pensar en la existencia de mecanismos de emisión verde que se hayan suprimidos en los NHs crecidos sobre grafito compactado, debido a las diferencias durante el proceso de crecimiento descrito en el Capítulo 3. De hecho, la relación de intensidades UV-verde para estos NHs es 20 mayor que la obtenida para NHs crecidos sobre exactamente el mismo sustrato, pero compactado en forma de pastillas, siendo curiosamente la única diferencia entre ambas muestras la orientación del crisol de alumina dentro del horno tubular durante el crecimiento.

Con el propósito de analizar el rol de la orientación del crisol y la posición del sustrato sobre el mismo durante el crecimiento de los nanohilos en los mecanismos involucrados en la técnica de transporte de vapor, se decidió usar el programa *Comsol Multiphysics* para simular la dinámica del gas Ar y la trayectoria de los átomos de Zn dentro del horno tubular. Se estudiaron particularmente dos configuraciones diferentes del sustrato y el crisol de alumina como se muestra en la Figura 4.15. Para la simulación primero se generó la geometría del problema usando un cilindro de 100 cm de largo y 1.7 cm de radio lleno de Ar en su interior, dentro del cual se creó el crisol de alumina usando un bloque de $8 \times 1.2 \times 1.2$ cm (se trabajó con las dimensiones de la simulación iguales a las del sistema real) con los cortes y contornos necesarios para recrear la geometría del problema. En la Figura 4.15 (a) se presenta la geometría de la simulación para la Configuración 1, correspondiente a la usada para el crecimiento de los NHs de ZnO sobre grafito compactado en el fondo del crisol, y la Configuración 2, con el crisol de alumina invertido como se utiliza para el crecimiento sobre pastillas de grafito y sustratos de Si. A continuación se utilizó el módulo *Laminar Flow* para realizar una simulación estacionaria del campo de velocidades del Ar a lo largo del crisol de alumina para ambas configuraciones (Figura 4.15 (b)), y luego el módulo *Particle Tracing for Fluid Flow* para realizar un cálculo dependiente del tiempo de la trayectoria de los átomos de Zn dentro del horno tubular y su comportamiento al encontrarse con el crisol de alumina con los sustratos en ambas configuraciones (Figura 4.15 (c)).

En la simulación de la Figura 4.15 puede observarse que las partículas de Zn viajan hasta 10 veces más lento sobre el sustrato de crecimiento en la Configuración 1 en comparación con la Configuración 2. De esta manera, los átomos de Zn que contribuyen al crecimiento de los NHs en la primera configuración llegan con menor velocidad y “se acomodan” en sus correspondientes posiciones en la red cristalina de forma ordenada, dando lugar a NHs con una densidad superficial de defectos mucho más baja que la obtenida para la segunda configuración, y por lo tanto la emisión de luz en el espectro

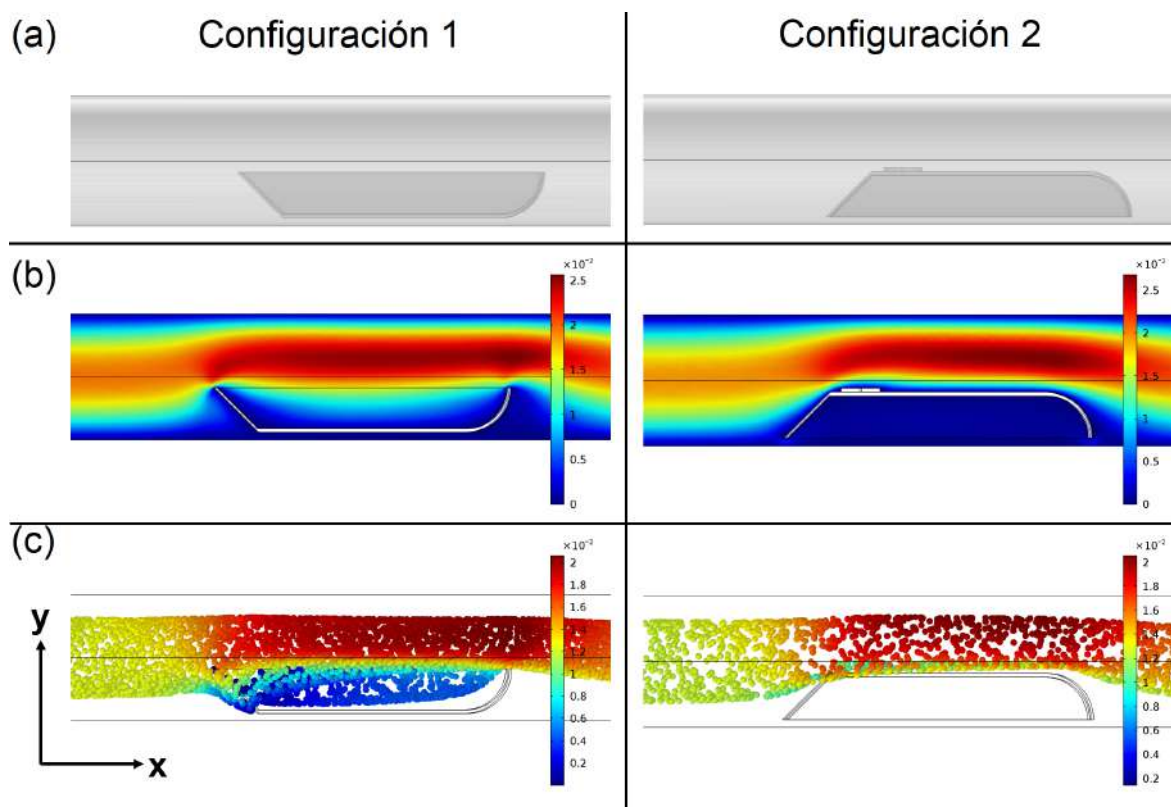


Figura 4.15: Simulación de la dinámica del fluido y la trayectoria de las partículas durante el proceso de crecimiento. (a) Orientación del crisol de alumina para las configuraciones 1 y 2. (b) Campo de velocidades del gas Ar a lo largo del crisol de alumina para ambas configuraciones. (c) Trayectoria de los átomos de Zn para cada configuración.

visible debido a la presencia de estos estados de defecto se reduce, con el correspondiente aumento de la intensidad de emisión UV debido a recombinaciones excitónicas en el borde de banda.

Para poner a prueba esta hipótesis, se crecieron NHs de ZnO sobre Si precatalizado con Au por el método convencional, primero colocando los sustratos de Si sobre el fondo del crisol (Configuración 1) y luego sobre el crisol dado vuelta como usualmente se coloca este tipo de sustrato (Configuración 2). Luego del crecimiento se midieron los espectros de FL que se muestran en la Figura 4.16 para cada caso.

Como se esperaba a partir de los resultados de las simulaciones de la Figura 4.15, simplemente al cambiar la orientación del crisol sobre el cual se colocan los sustratos para el crecimiento se obtienen cambios significativos en la FL de los NHs. En la Configuración 1 la emisión UV es más intensa que la visible, con una relación UV-verde de ~ 30 mientras que en la Configuración 2 se mantiene en ~ 0.06 como se discutió en la Figura 4.10 de este Capítulo. Si bien se observa una mejora en la relación UV-verde al colocar el crisol de tal forma que disminuya la velocidad del flujo de partículas sobre el crisol durante el crecimiento, todavía está lejos del sorprendente valor que se obtiene para la relación UV-verde en NHs de ZnO crecidos sobre grafito, lo que significa que existen otros aspectos involucrados en la mejora de la emisión excitónica que todavía

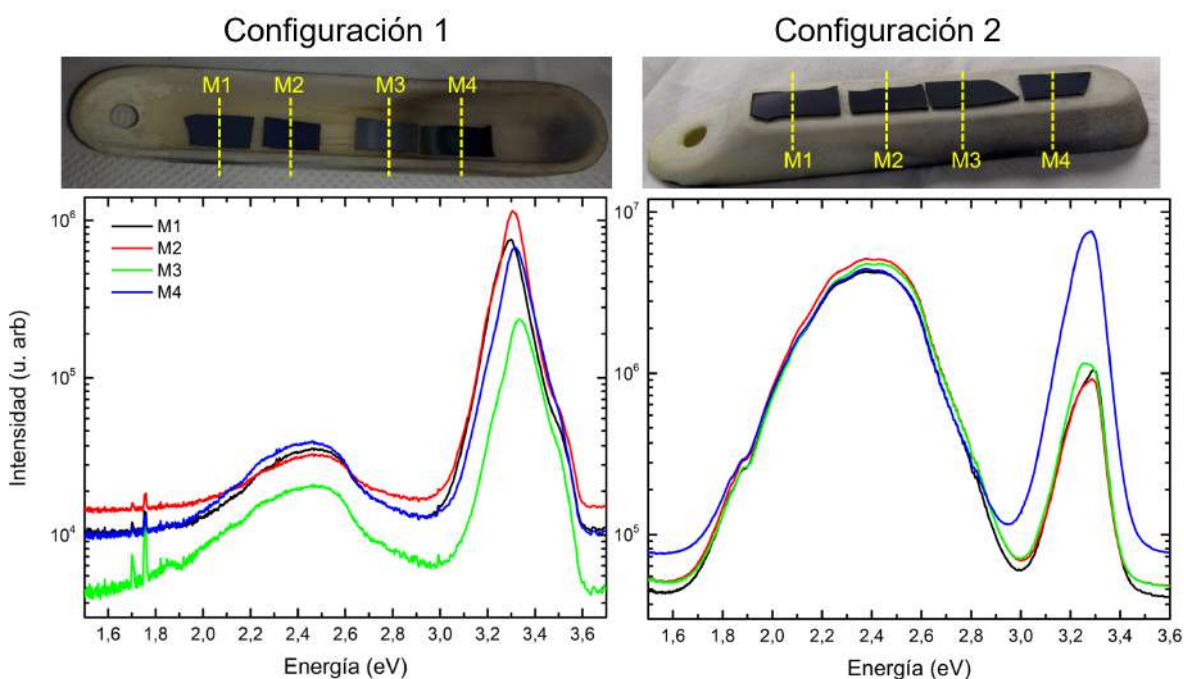


Figura 4.16: FL de NHs de ZnO crecidos sobre Si con el crisol en la Configuración 1 (izquierda) y en la Configuración 2 (derecha).

quedan por entenderse, tales como la posible existencia de emisión estimulada dentro de los NHs. Aún así, este resultado es sumamente importante puesto que hasta este momento todas las muestras de NHs en el laboratorio se habían crecido con la Configuración 2 puesto que se suponía que al colocar los sustratos en el fondo del crisol éste haría un efecto de “sombra” sobre las partículas de Zn impidiéndoles llegar a la superficie del Si. A partir de ahora la Configuración 1 pasó a ser la forma estándar para el crecimiento de NHs de ZnO en el horno tubular del laboratorio.

4.5. Conclusiones

Se estudió la composición química superficial, así como las características principales de la banda de valencia cercana al nivel de Fermi por XPS para NHs de ZnO crecidos sobre sustratos carbonosos, pudiéndose determinar de forma indirecta la distancia entre el nivel de Fermi y el mínimo de la banda de conducción para estas muestras en ~ 0.3 eV. Para los NHs de ZnO transferidos sobre Si por la técnica de transferencia semi-orientada “en seco” se simuló la forma de la fotoemisión en la banda de valencia y se determinó el porcentaje recubierto por NHs de ZnO en $\sim 5\%$.

En los NHs de ZnO crecidos sobre grafito compactado en el fondo del crisol se midió una mejora de ~ 3 órdenes de magnitud en la intensidad de FL UV respecto de la emisión visible debida a estados de defecto, en comparación con los resultados obtenidos sobre NHs crecidos sobre Si precatalizado con Au. Para intentar echar luz

sobre esta enorme mejora en la intensidad de emisión se estudió la dependencia de la fotoluminiscencia con la potencia de excitación, comparando con los resultados en NHs sobre Si y en un cristal ZnO(0001), prestando especial atención a la evolución de los distintos picos de FL con la potencia. Se encontró que mientras el pico de emisión verde crece linealmente con la potencia, la emisión UV lo hace de forma súper-lineal, por lo que a baja potencia es mucho más importante la contribución debida a los estados de defecto que la que se obtiene por recombinación excitónica en el borde de banda. Además, se encontró un corrimiento al rojo del pico UV para las muestras de NHs sobre grafito compactado que no se observa en las otras muestras. Se realizaron simulaciones computacionales del flujo de gases y las trayectorias de las partículas dentro del horno tubular para las dos configuraciones utilizadas del crisol, que mostraron que la orientación del crisol es crucial para las propiedades ópticas de los NHs de ZnO crecidos. Estos resultados se verificaron experimentalmente en forma parcial con NHs crecidos sobre Si en distintas configuraciones, indicando que los efectos de la alta emisión excitónica en los NHs crecidos sobre grafito compactado son al menos en parte debidos a la fuerte disminución de la velocidad de los átomos de Zn incidentes sobre el sustrato, que ocurre cuando éste es colocado dentro de la cavidad del crisol.

The background of the slide is a scanning electron micrograph (SEM) of a dense forest of ZnO nanowires. The nanowires are thin, elongated, and randomly oriented, creating a complex, textured appearance. The image is framed by a dark, geometric border with sharp, angular shapes in shades of gray and black.

CAPÍTULO 5

Propiedades morfológicas y eléctricas de nanohilos de ZnO estudiadas por C-AFM

Capítulo 5

Propiedades morfológicas y eléctricas de NHs de ZnO estudiadas por C-AFM

“El telescopio empequeñece el universo y el microscopio lo agranda.”

— Gilbert Keith Chesterton

En este capítulo se presenta un estudio complementario del transporte eléctrico en nanohilos individuales de ZnO en posición vertical respecto del sustrato de crecimiento, y transferidos sobre el sustrato (recostados en el plano del sustrato) utilizando C-AFM. Se utilizó una punta conductora para estudiar tanto la morfología como la conductividad de las muestras. La caracterización I-V en ambos sistemas de NHs de ZnO revela un comportamiento rectificante que puede analizarse en términos de la formación de una barrera tipo Schottky entre la punta C-AFM y los NHs. Se presenta una discusión detallada de las propiedades eléctricas de las nanoestructuras a partir de las curvas I-V locales y los mapas de corriente 2D tomados sobre áreas específicas de las muestras.

5.1. Microscopía de Fuerza Atómica Conductiva para la caracterización morfológica y eléctrica en la escala nanométrica

La Ciencia de las Superficies y la Nanotecnología han crecido rápidamente en las últimas décadas y aún hoy se encuentran entre los campos de investigación más activos. Simultáneamente, la tecnología de semiconductores mejoró significativamente debido a la implementación de nuevos enfoques basados en la aplicación de propiedades de

superficie. La necesidad de realizar la caracterización eléctrica de las superficies en la escala nanométrica ha llevado al rápido desarrollo de una variedad de técnicas de microscopía basadas en el barrido de sonda. Entre estas técnicas se encuentran C-AFM [253], Microscopía de Barrido de Capacitancia (SCM por *Scanning Capacitance Microscopy*) [254, 255], AFM Fotoconductorivo (PC-AFM) [256, 257], Microscopía de Fuerza de Sonda Kelvin (KPFM por *Kelvin Probe Force Microscopy*) [258] y Microscopía de Fuerza Piezoresponsiva (PFM por *Piezoresponse Force Microscopy*) [259] que utilizan una sonda conductora durante el proceso de medición.

La técnica de C-AFM se desarrolló a mediados de los 1990's para la caracterización eléctrica local de dieléctricos delgados de compuerta de silicio en la escala nanométrica [260–262]. La posibilidad de registrar simultáneamente la topografía y las señales de corriente entre la punta y la muestra en función del voltaje de polarización aplicado se ha utilizado para estudiar procesos de ruptura eléctrica en láminas delgadas de SiO_2 . C-AFM permite detectar corrientes tan bajas como varias decenas de femtoamperes. Por lo tanto, esta técnica es suficientemente sensible para detectar pequeñas variaciones de la conductividad local de la superficie de la muestra. Originalmente aplicada exclusivamente para caracterizar láminas de SiO_2 , C-AFM se ha usado más recientemente con éxito para estudiar las llamadas láminas delgadas dieléctricas de alto-k [263–266]. Además, aplicaciones recientes incluyen mediciones de conductividad en láminas semiconductoras separadas en fase [267, 268] y nanorods independientes [269], así como la caracterización eléctrica de dispositivos electrocerámicos [270].

A pesar del éxito alcanzado en el campo de la microscopía de sonda de barrido para el análisis de muestras dopadas, con excelente sensibilidad de concentración de dopantes y determinación de la posición de la juntura con alta resolución espacial [271], resulta un desafío adaptar las técnicas de caracterización de superficies a muestras con tamaño nanométrico en una de sus dimensiones. Otro problema es la pérdida de resolución lateral cuando el área de contacto aumenta. En C-AFM la reducción de la fuerza de carga por debajo de 10-20 nN (usando *cantilevers* blandos) mejora la resolución lateral y permite acceder a las variaciones locales de la resistencia de contacto. Este régimen de fuerza también es adecuado para la estimación de la altura de la barrera de potencial que se forma entre la punta y la superficie de la muestra durante la medición, dejando el contacto sin daños y relativamente bien definido. Por lo tanto, propiedades eléctricas superficiales del material se pueden resolver con bajas fuerzas de carga en C-AFM.

En este capítulo se presenta un estudio complementario del transporte eléctrico en nanohilos individuales de ZnO en posición vertical respecto del sustrato de crecimiento, y transferidos sobre el sustrato (recostados en el plano del sustrato) utilizando C-AFM. Como ya se explicó, esta técnica es prometedora para la caracterización de nanoestructuras y proporciona el acceso a propiedades eléctricas en la nanoescala. Aplicar C-AFM para estudiar las propiedades eléctricas de NHs de ZnO es un desafío adicional ya que

la técnica opera en modo de contacto, particularmente en modo “*peak force tapping*” (ver características de la técnica y el modo de operación en el Capítulo 2.3.2). En esta técnica se utiliza una sonda AFM conductora como electrodo de sondeo y sensor de fuerza al mismo tiempo. El área de contacto eléctrico formada entre el AFM y la muestra depende de las propiedades mecánicas de los materiales de la punta y de la muestra y la fuerza de carga de la punta.

Por lo general, el área de contacto varía desde unos pocos nanómetros cuadrados hasta varios cientos de nanómetros, alcanzando en algunos casos el tamaño del micrómetro. El tamaño del área de contacto determina en gran medida el régimen de transporte eléctrico [272].

El transporte eléctrico a través de la interfaz punta-muestra implica generalmente varios mecanismos, como los de *tunneling*, emisión térmica y de campo, lo que dificulta el análisis en la mayoría de los casos. Sin embargo, la doble funcionalidad de la sonda conductora permite influir en el régimen de transporte eléctrico mediante la aplicación de una fuerza de carga adecuada sobre la punta, favoreciendo así un cierto mecanismo de transporte. Una baja estabilidad en el contacto eléctrico y condiciones mal definidas de la punta (deformación, contaminación, etc.) son usualmente los factores limitantes en las aplicaciones C-AFM. Como solución, se aplica una fuerza de carga alta para mejorar la estabilidad del contacto. La formación y ruptura de los nanocontactos formados por la punta de AFM conductora y los NHs de ZnO han sido objeto de un estudio reciente en el que se ha demostrado que se puede formar un contacto eléctrico estable con una fuerza de carga de la punta tan baja como $\sim 12\text{nN}$ [273]. Al medir con fuerzas por encima de este valor se puede esperar un comportamiento reproducible en los mapas de corriente bidimensionales y las curvas corriente-voltaje. La caracterización I-V en ambos sistemas de NHs de ZnO (verticales y recostados en el plano del sustrato) utilizando C-AFM revela un comportamiento rectificante que puede analizarse en términos de la formación de una barrera tipo Schottky entre la punta C-AFM y los NHs [273]. Se presenta una discusión detallada de las propiedades eléctricas de las nanoestructuras a partir de las curvas I-V locales y los mapas de corriente 2D tomados sobre áreas específicas de las muestras.

5.2. Posibles mecanismos de transporte eléctrico

Como se describió arriba, la técnica C-AFM brinda la oportunidad de investigar las propiedades eléctricas locales en la nanoescala. Para el correcto análisis de los datos obtenidos, sin embargo, puede resultar bastante complicado definir el mecanismo de transporte eléctrico implicado en cada caso.

Sin embargo, podemos distinguir varios mecanismos principales que pueden contribuir a la corriente a través de la interfaz punta-muestra:

- Difusión
- Emisión Termiónica
- *Tunneling* directo y de Fowler-Nordheim
- Emisión de Poole-Frenkel

5.2.1. Difusión

El transporte por difusión ocurre cuando hay un gradiente de concentración de portadores. Luego, los portadores difunden desde la región de alta concentración hacia la región de baja concentración hasta que el sistema se encuentra en el estado de equilibrio. Las condiciones que causan un gradiente de concentración de portadores pueden ser diferentes: gradiente de temperatura, iluminación no uniforme, inyección local de portadores desde la juntura, etc. Las densidades de corriente de difusión para electrones y huecos, respectivamente, vienen dadas por:

$$J_n = qD_n \frac{d\Delta n}{dx} \quad (5.1)$$

$$J_p = -qD_p \frac{d\Delta p}{dx} \quad (5.2)$$

donde q es la carga elemental, D_n y D_p los coeficientes de difusión para electrones y huecos, respectivamente. Δn y Δp son los incrementos en la densidad de portadores definidos como $\Delta n = \tau_e G_e$ y $\Delta p = \tau_h G_h$, donde $\tau_{e,h}$ son el tiempo de vida del portador y $G_{e,h}$ son las tasas de generación de electrones y huecos, respectivamente.

La relación importante entre los coeficientes de difusión y las movilidades de los portadores de carga está dada por la relación de Einstein (ver detalles en la Ref. [274]):

$$D_n = \left(\frac{k_B T}{q} \right) \mu_n \quad (5.3)$$

$$D_p = \left(\frac{k_B T}{q} \right) \mu_p \quad (5.4)$$

Vale la pena mencionar que las movilidades de los portadores, en algunos casos (transporte de corriente limitado por carga espacial), se pueden obtener de los experimentos C-AFM [275]. Se ha demostrado que la RE se desvía significativamente de $k_B T/q$ y es sensible a cambios en la densidad de estados (DOS).

5.2.2. Emisión Termiónica

El fenómeno de emisión termiónica está asociado con la corriente de portadores mayoritarios en presencia de una barrera de potencial (como ser una barrera Schottky).

En C-AFM la barrera de potencial generalmente se forma en la interfaz punta-muestra como resultado de la alineación del nivel de Fermi entre la punta y la muestra cuando se ponen en contacto. La densidad de corriente de electrones termiónica total sobre la barrera está dada por:

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{k_B T}\right) \quad (5.5)$$

donde A^* es la constante efectiva de Richardson, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y Φ_b es la altura de la barrera. La constante de Richardson puede definirse de forma simplificada como:

$$A^* \equiv \frac{qm^* k_B^2}{2\pi^2 \hbar^3} \quad (5.6)$$

donde m^* es la masa efectiva del portador de carga y \hbar es la constante reducida de Planck ($\hbar = h/2\pi$).

5.2.3. *Tunneling* directo y de Fowler-Nordheim

La tunelización o *tunneling* es un fenómeno puramente mecánico-cuántico que consiste en la capacidad de los electrones para penetrar en y a través de una barrera de energía de altura y ancho finitos. El *tunneling* directo es el principal mecanismo responsable de la formación del contraste en STM, mientras que en C-AFM contribuye a la formación del contraste en los mapas de corriente. La densidad de corriente de túnel está dada por:

$$J_{tun} = \frac{qm^*}{2\pi^2 \hbar^3} \int F_A N_A T_t (1 - F_B) N_B dE \quad (5.7)$$

donde F_A , F_B , N_A , y N_B representan las distribuciones de Fermi-Dirac y las densidades de estados en las regiones correspondientes antes y después de la barrera. T_t es la probabilidad de *tunneling* entre las regiones x_1 y x_2 , que puede calcularse:

$$T_t \simeq \exp\left\{-2 \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} [U(x) - E]} dx\right\} \quad (5.8)$$

donde E es la energía del electrón y $U(x)$ define la forma y altura de la barrera de potencial.

El *Tunneling* de Fowler-Nordheim (F-N) está asociado con el *tunneling* a través de una capa delgada de aislante y es considerado como el mecanismo de transporte principal en films delgados aislantes de SiO_2 , HfO_2 y Al_2O_3 .

Tanto el mecanismo directo como el de F-N contribuyen generalmente en mayor o menor medida dependiendo de la conductividad del sustrato, la geometría de la punta y el campo eléctrico aplicado. En presencia de una capa de óxido superficial, la contribución principal está determinada por el espesor de la capa de óxido. El *tunneling*

directo ocurre cuando el espesor de la capa de óxido está por debajo de ~ 5 nm, mientras que para espesores por encima de este valor, el mecanismo F-N generalmente se considera dominante [276]. La densidad de corriente F-N está dada por [277, 278]:

$$J_{F-N} = \frac{q^2 \varepsilon^2}{16\pi^2 \hbar \phi_{ox}} \exp \left[\frac{-4\sqrt{2m^*}(q\phi_{ox})^{1.5}}{3\hbar q \varepsilon} \right] \quad (5.9)$$

donde ϕ_{ox} es el alto de la barrera asociada con la presencia de la capa de óxido y ε es el campo eléctrico aplicado sobre el óxido.

También resulta apropiado en algunos casos aproximar la interfaz punta-muestra de las superficies semiconductoras mediante una estructura Metal-Aislante-Semiconductor (MIS por *Metal-Insulator-Semiconductor*) si la superficie del semiconductor medido está cubierta con una capa delgada de óxido. La densidad de corriente en este caso se puede definir como:

$$J_{MIS} = A^* T^2 \exp \left(-\alpha_T d \sqrt{q\phi_T} \right) \exp \left(\frac{-q\phi_B}{k_B T} \right) \left[\exp \left(\frac{qV}{\eta k_B T} \right) - 1 \right] \quad (5.10)$$

donde ϕ_B y ϕ_T son las alturas de las barreras de Schottky y *tunneling* respectivamente, d es el espesor de la capa de óxido y V es el voltaje aplicado.

Es importante notar que el mecanismo de *tunneling* de F-N implica que los electrones son libres de moverse a través de la capa de óxido. Tal suposición es válida para el óxido de silicio crecido térmicamente, pero no es adecuada para los aislantes depositados donde la densidad de defectos estructurales es alta. Los estados trampa localizados, que aparecen como resultado de una imperfección estructural, restringen el flujo de corriente y causan una desviación del mecanismo F-N. Sin embargo, la existencia de los estados trampa en el gap hacen que el mecanismo de Poole-Frenkel sea viable.

5.2.4. Mecanismo de Poole-Frenkel

La Emisión de Poole-Frenkel (P-F) se produce debido a la emisión de electrones en estados de trampas a la banda de conducción. A baja tensión y alta temperatura, la corriente es dominada por electrones excitados térmicamente que saltan de un estado localizado al siguiente. Este mecanismo produce una corriente de naturaleza óhmica que depende exponencialmente de la temperatura. Puede usarse para describir el transporte eléctrico en aisladores a temperaturas elevadas y en campos eléctricos altos. La densidad de corriente para el mecanismo P-F se define como:

$$J_{P-F} = q n_0 \mu \varepsilon \exp \left[\frac{-q}{k_B T} \left(\phi_B - \sqrt{\frac{q\varepsilon}{\pi\epsilon}} \right) \right] \quad (5.11)$$

donde μ es la movilidad de los portadores, ε es el campo eléctrico aplicado a través del aislador, n_0 es la densidad de portadores de carga y ϵ es la permitividad. Se ha demostrado recientemente que el modelo P-F puede aplicarse satisfactoriamente para explicar los datos obtenidos por C-AFM en nitruros [279].

5.3. Resultados Experimentales

Las mediciones C-AFM se realizaron sobre dos sistemas de nanohilos de ZnO diferentes que se muestran en la Figura 5.1. Por un lado NHs crecidos por transporte en fase vapor y luego transferidos sobre sustratos de silicio utilizando el protocolo de transferencia en seco descrito en el Capítulo 3.7.2, con un diámetro promedio de ~ 60 nm y una longitud promedio de $\sim 2 \mu\text{m}$ (Figura 5.1a). Por el otro, nanohilos de ZnO crecidos por síntesis hidrotérmica a baja temperatura sobre sustratos de silicio precatalizados con semillas de ZnO, con diámetro y longitud promedio de ~ 100 nm y $\sim 2 \mu\text{m}$ respectivamente (Figura 5.1b). De esta forma es posible acceder a información proveniente de las caras laterales ($10\bar{1}0$) y puntas (0001) de los nanohilos por separado, algo que resulta de gran interés debido a las marcadas diferencias entre las propiedades de las distintas caras cristalográficas del ZnO que se comentaron en el Capítulo 1.

5.3.1. Mapas de topografía y peculiaridades estructurales

La Figura 5.2 presenta la topografía y el perfil tridimensional correspondiente a la muestra de NHs transferidos sobre Si (Figura 5.1a) tomada con el AFM en modo de contacto intermitente (*tapping mode*). No sólo fue posible estudiar conjuntos de nanohilos agrupados (Figura 5.2a) sino también nanohilos individuales como se observa en el panel c) de la Figura, siendo la primera vez en este trabajo de tesis donde se puede resolver y acceder a las propiedades de un nanohilo único. A lo largo de distintas direcciones transversales a los nanohilos de la Figura 5.1a) y c) se midieron los perfiles de altura para armar las gráficas de los paneles b) y d) respectivamente. En ambos casos se observa un escalón abrupto en la posición de los NHs, con una altura promedio entre 40 y 80 nm (que coincide con el diámetro de los NHs de ZnO transferidos).

La topografía y el perfil tridimensional de los nanohilos crecidos verticalmente respecto del sustrato de silicio se muestra en la Figura 5.3a). Al estar crecidos con el plano c paralelo a la superficie de la muestra es posible acceder a información estructural de las puntas de los nanohilos, correspondientes a las caras (0001) y (000 $\bar{1}$) de la estructura hexagonal wurtzita. Como se observó en las imágenes SEM de la Figura 5.1b) el diámetro de estos NHs es ~ 100 nm. Nótese que ahora no es posible resolver la superficie hexagonal en las puntas de los NHs. A diferencia del escalón abrupto que se observa en los perfiles de altura para los NHs transferidos, los NHs verticales presentan

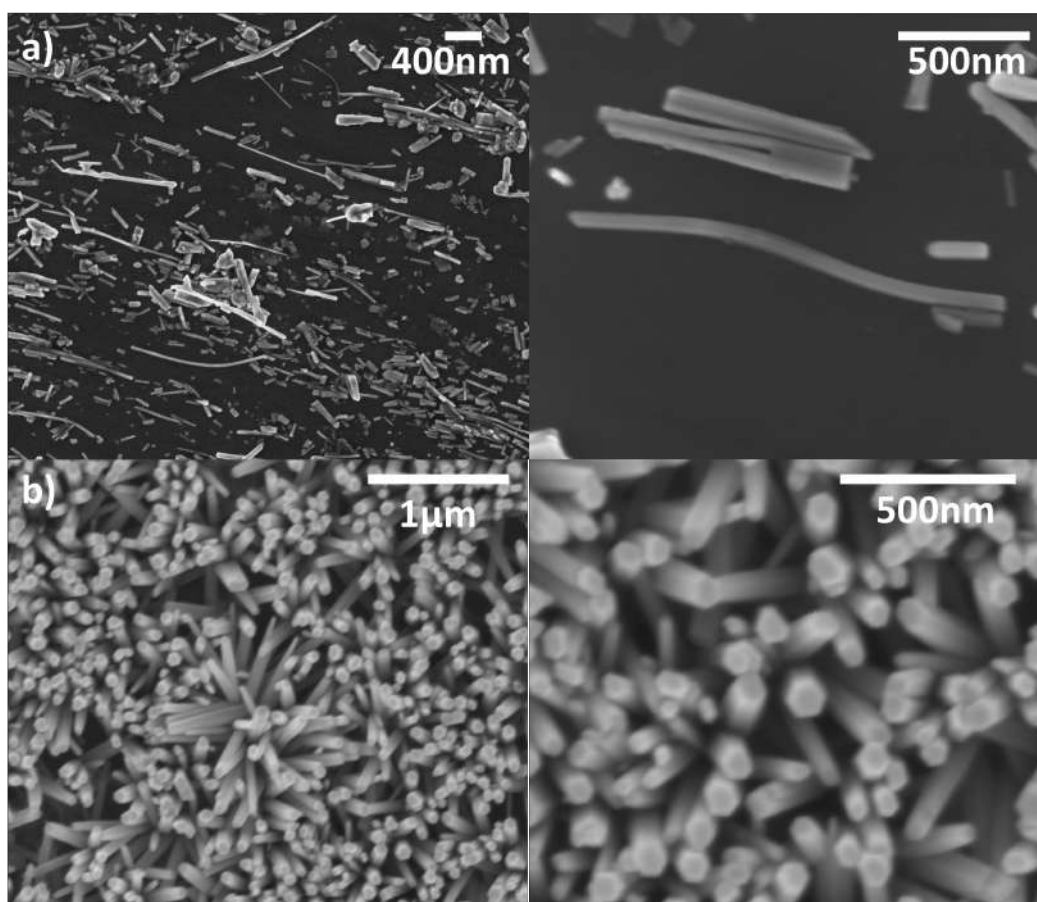


Figura 5.1: Muestras de NHs de ZnO sobre las que se realizaron las mediciones C-AFM. a) Nanohilos de ZnO crecidos por transporte en fase vapor y luego transferidos en seco sobre silicio. b) Nanohilos de ZnO crecidos por síntesis hidrotérmica a baja temperatura sobre sustratos de silicio precatalizados con semillas de ZnO.

un perfil en pendiente como se observa en el panel b), medido a lo largo de las distintas direcciones indicadas en el panel a). Esto es debido a que la punta del AFM “roza” con el lateral del nanohilo mientras sube, como se muestra en el esquema de la Figura 5.3, y genera un perfil topográfico en pendiente que puede ser erróneamente interpretado si no se tienen en cuenta este tipo de artefactos.

Con el objetivo de tomar imágenes de topografía libres de errores como el anteriormente descrito se recurrió a un tipo especial de punta cónica (ver características en el Apéndice B) y se utilizó el modo de operación de alta resolución QNM (*Quantitative Nanomechanical Mapping*) para medir el perfil topográfico que se muestra en la Figura 5.4. Si bien todavía persisten algunos artefactos en la medición de la topografía, ahora es posible resolver la geometría hexagonal de la superficie. Surge la necesidad de explorar mejores condiciones experimentales (fuerza de contacto, frecuencia de escaneo, características de la punta) para tomar este tipo de imágenes de alta complejidad.

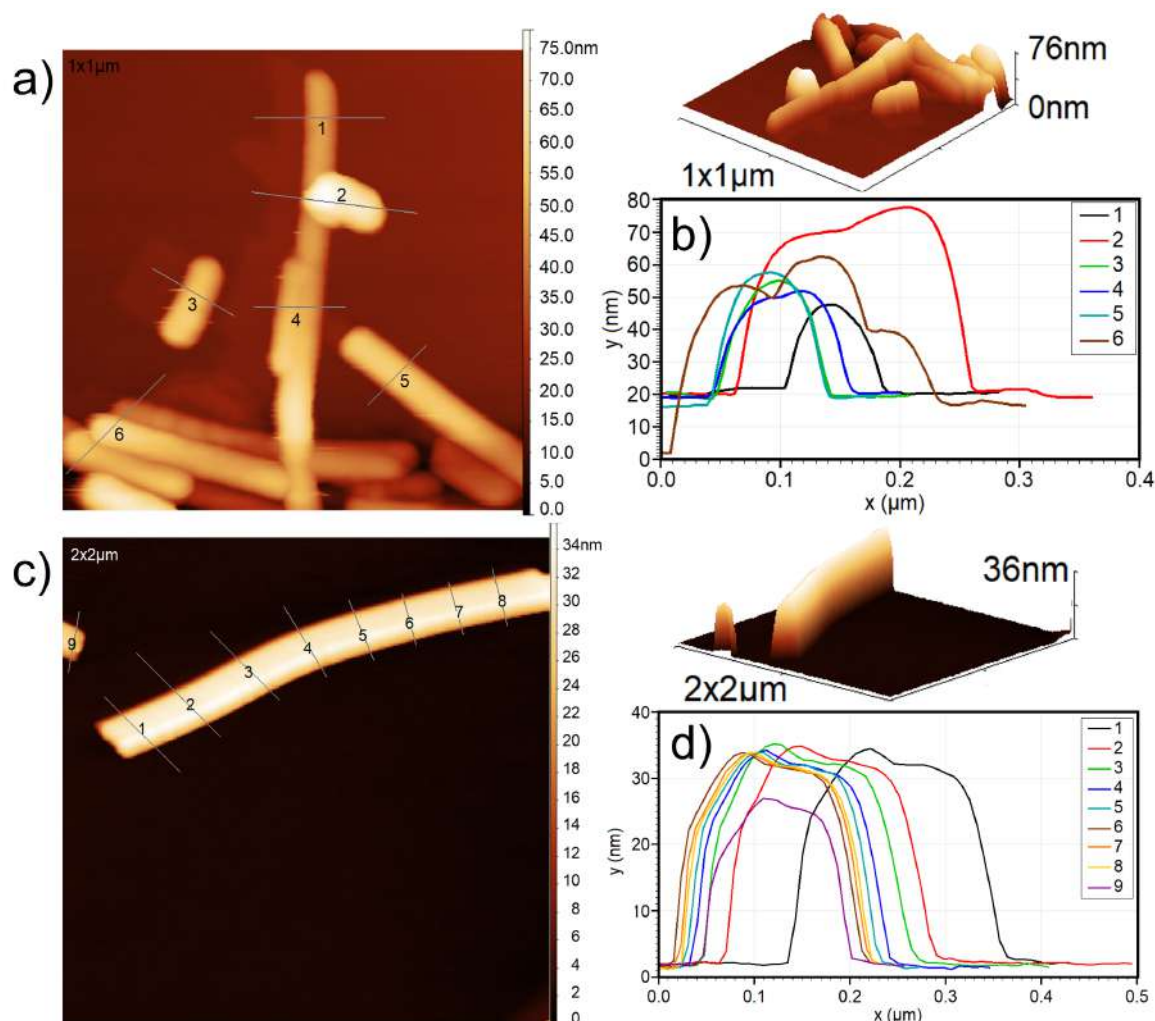


Figura 5.2: Topografía y perfil tridimensional de los NHs transferidos sobre Si tomadas con AFM en modo de contacto intermitente (*tapping mode*). a) Conjunto de nanohilos agrupados. b) Perfil de altura para distintas direcciones transversales a los nanohilos agrupados. c) Nanohilo individual de ZnO. d) Perfil de altura a lo largo de distintas direcciones transversales al nanohilo individual

5.3.2. Mapas de corriente bidimensionales

Los resultados de las mediciones de corriente por C-AFM se presentan en las Figuras 5.5 y 5.7 para los nanohilos recostados y verticales respecto del plano del sustrato respectivamente, donde se presentan las imágenes de topografía y los correspondientes mapas bidimensionales de corriente, que en ambos sistemas se midieron en direcciones de escaneo hacia adelante (de izquierda a derecha) y hacia atrás (de derecha a izquierda), con una tensión de polarización negativa de -5 V. Los mapas de corriente difieren levemente entre una dirección de escaneo y la otra, pero esta diferencia es artificial y se debe posiblemente a la geometría no-simétrica de la punta con respecto de la superficie a estudiar. Por esta razón sólo se muestran los mapas C-AFM tomados en dirección hacia adelante.

Lo primero que llama la atención al observar los mapas de corriente en los diferentes

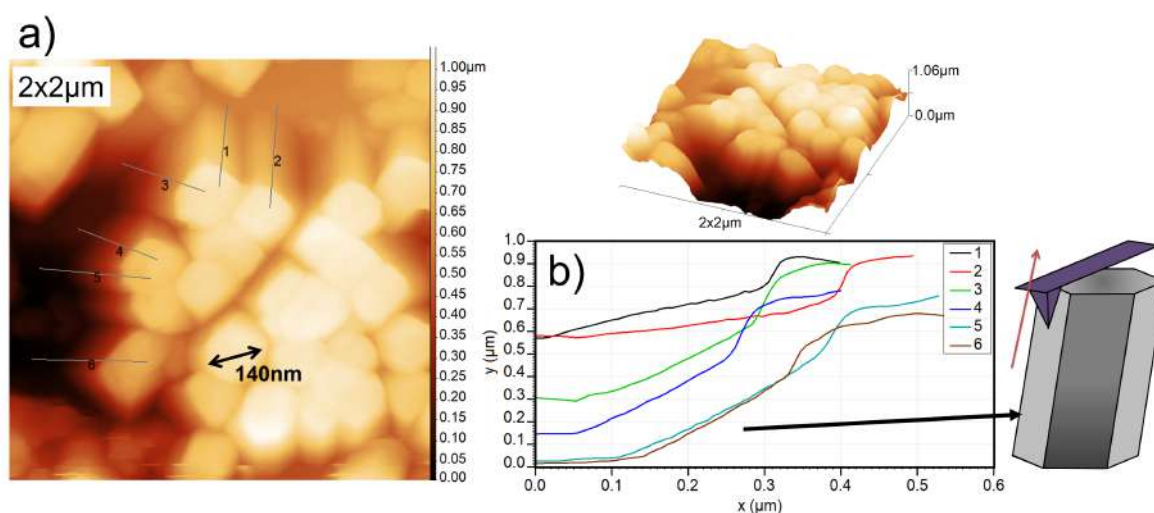


Figura 5.3: a) Topografía y perfil tridimensional de los NHs verticales tomadas en modo de contacto intermitente (*tapping mode*). b) Perfil de alturas medido a lo largo de las direcciones indicadas en el panel a). La pendiente en el perfil lateral de los NHs se debe a un artefacto entre la punta y el nanohilo.

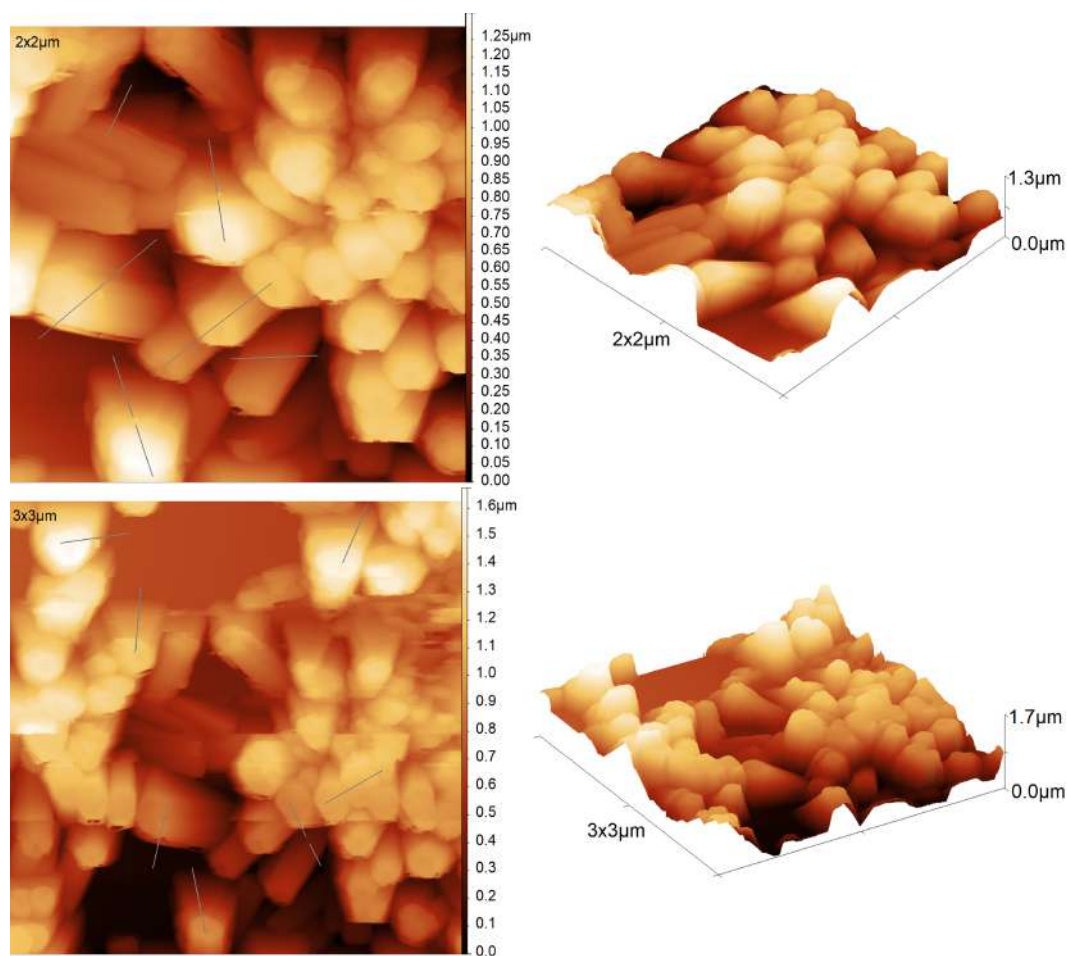


Figura 5.4: Topografía y perfil tridimensional de los NHs verticales tomadas en modo QNM de alta resolución para eliminar las interacciones artificiales entre la punta y las nanoestructuras.

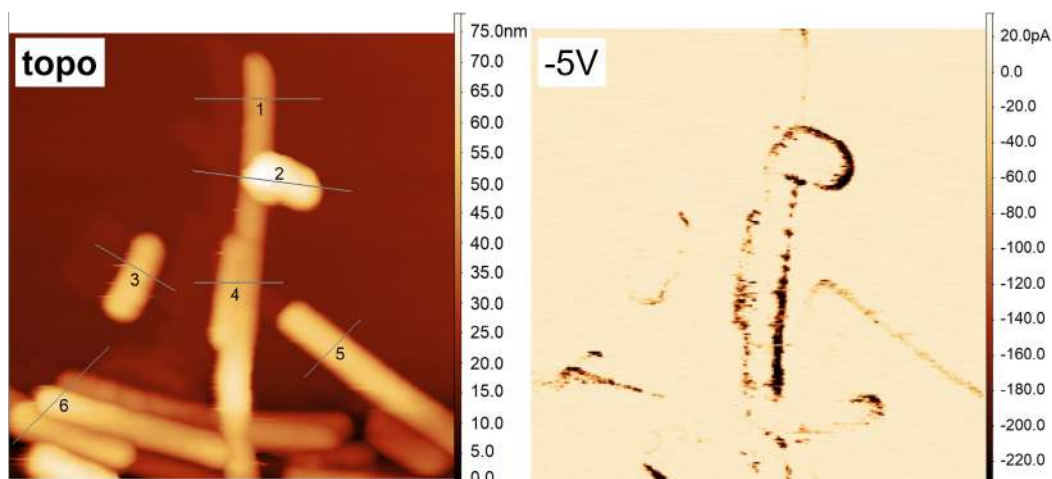


Figura 5.5: Topografía y mapa bidimensional de corriente de nanohilos transferidos, este último tomado en dirección hacia adelante con un voltaje de polarización de -5 V .

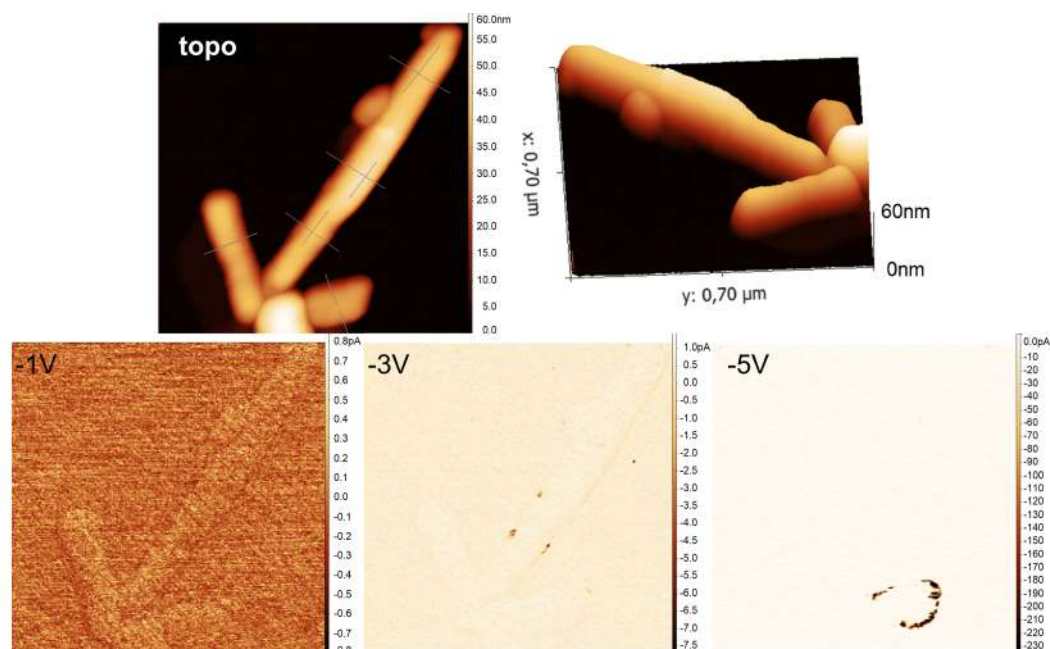


Figura 5.6: Topografía, perfil tridimensional y mapas bidimensionales de corriente en nanohilos transferidos variando el voltaje de polarización.

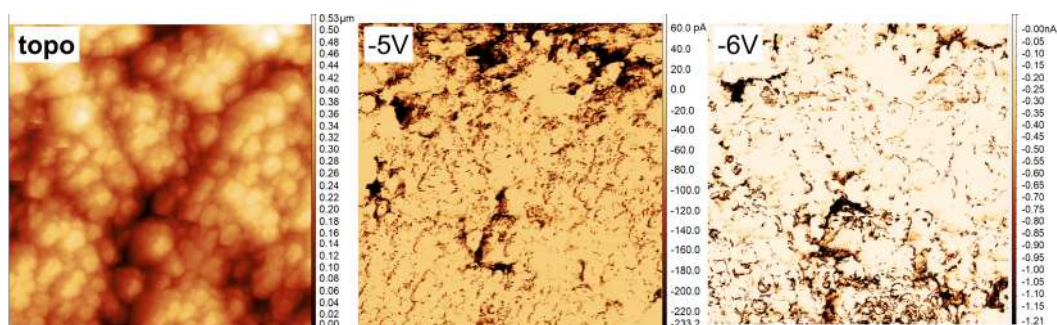


Figura 5.7: Topografía y mapas bidimensionales de corriente de nanohilos verticales tomados en dirección hacia adelante con voltajes de polarización de -5 V y -6 V .

sistemas de nanohilos es que, independientemente del voltaje de polarización que se utilice la señal se obtiene predominantemente de los bordes de los nanohilos. Según otros experimentos similares presentes en la bibliografía, es una tendencia general que la corriente alcanza su máximo en los puntos con un gran gradiente de altura, mientras que los mínimos pueden asociarse con el gradiente de altura más pequeño [272]. Una posible explicación al aumento de la señal en los bordes de las nanoestructuras es considerar el aumento del área de contacto entre la punta del AFM y los nanohilos mientras ésta sube por los laterales, de manera similar a cómo se explicó el perfil lateral en pendiente en los mapas de topografía de la Figura 5.3. En la Figura 5.6 se presenta la topografía y mapas de corriente para otro nanohilo recostado individual variando el voltaje de polarización. Si bien en todos los casos la mayor intensidad de la señal proviene de los bordes de las muestras se observan grandes diferencias entre un mapa de corriente y otro, haciéndose evidente una gran sensibilidad del sistema a este parámetro (lo mismo se observa en el mapa de corriente tomado a -6 V de polarización en la Figura 5.7). Al revisar la bibliografía, se observa que los mapas de corriente para ZnO se miden con voltajes de polarización mucho más pequeños que los utilizados en los experimentos de esta tesis (~ 0.1 V) debido al hecho de que las nanoestructuras de ZnO exhiben usualmente alta conductividad superficial [280] y no es necesario un voltaje alto para obtener respuesta eléctrica en la superficie.

5.3.3. Caracterización I-V

Con el objetivo de determinar las propiedades de los portadores de carga en nanohilos de ZnO se caracterizó el comportamiento I-V en NHs individuales horizontales y verticales. Al utilizar puntas recubiertas con PtIr se observa que las curvas I-V no son reproducibles al medir con fuerzas de carga de ~ 50 nN o mayores [272]. Por esta razón, la caracterización I-V de los NHs de ZnO se hizo en su totalidad con puntas DDESP-FM revestidas con diamante conductor (ver características en el Apéndice B). Se capturó primero la imagen topográfica de la muestra y posteriormente se midieron curvas corriente-voltaje en posiciones específicas (como se mencionó en el Capítulo 2.3.2 la principal diferencia de la técnica C-AFM con STM es la posibilidad de tomar los mapas de corriente independientemente de la topografía), como se presenta en la Figura 5.8 para los nanohilos en posición horizontal (a) y en posición vertical respecto del sustrato (b).

Las curvas I-V se registraron con una fuerza de carga en la punta de aproximadamente 50 nN. Dicha fuerza de carga es al menos el doble de grande que la necesaria para obtener un contacto tipo Schottky estable entre una punta recubierta con PtIr y un nanorod de ZnO [273]. El estudio del comportamiento I-V en los NHs transferidos (Figura 5.8a) se realizó sobre una matriz de 15 posiciones de las cuáles la 4, 8 y 12

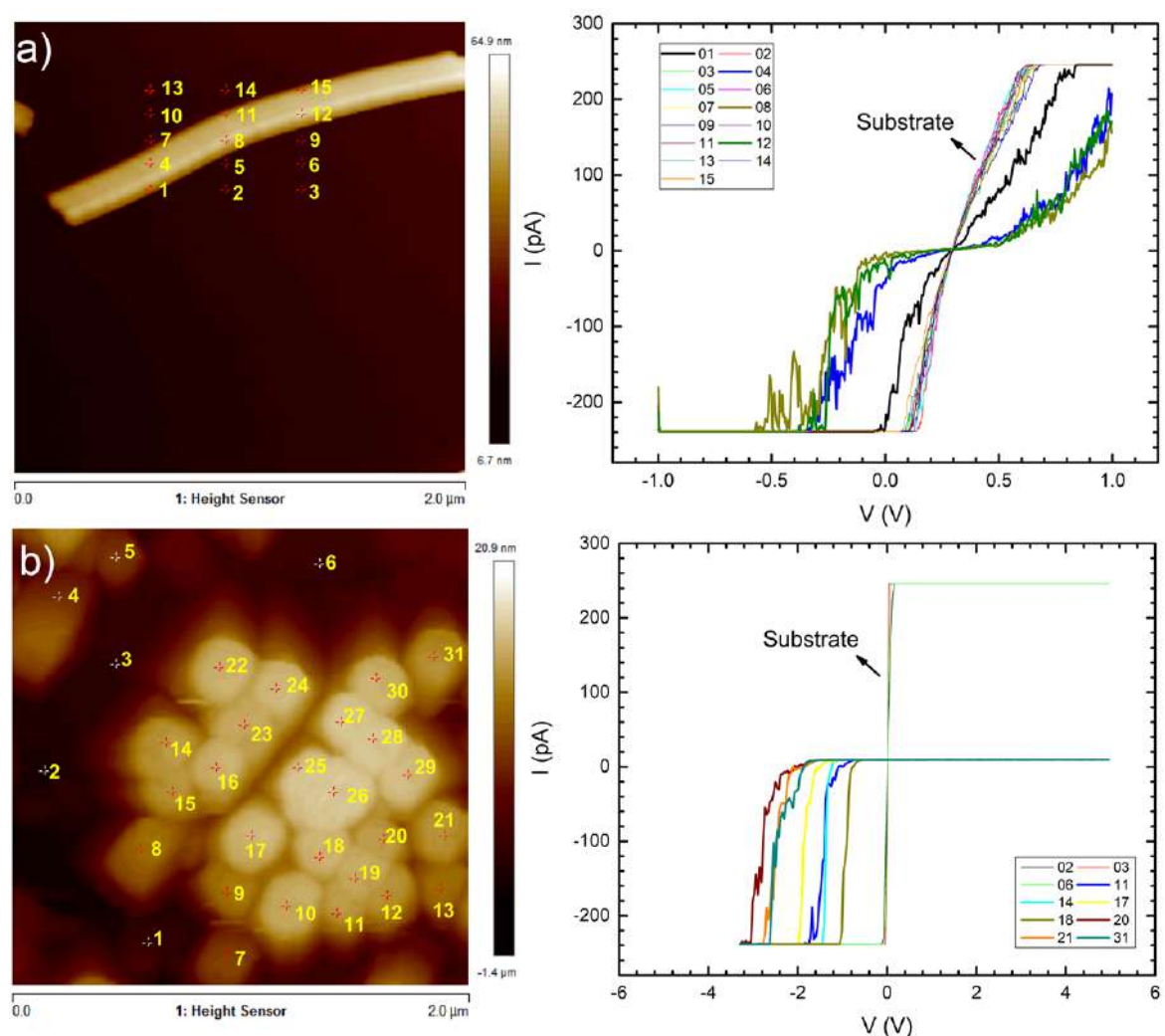


Figura 5.8: Topografía y curvas corriente-voltaje en posiciones definidas sobre nanohilos individuales de ZnO horizontales (a) y verticales (b) respecto del sustratos.

corresponden al lateral del nanohilo dando como resultado curvas claramente “tipo diodo” con un voltaje de umbral ~ -0.2 V, mientras que las restantes pertenecen al sustrato de silicio (con excepción de la 1 que al estar al borde de la nanoestructura tiene un comportamiento mezcla entre el sustrato y el nanohilo). Estas mediciones representan la primera vez que se pudo acceder a información superficial de la cara (10 $\bar{1}$ 0) de un nanohilo de ZnO individual durante este trabajo de tesis. A diferencia de estas mediciones, realizadas sobre la superficie lateral de un único nanohilo, las curvas I-V sobre la cara (0001) de los nanohilos verticales (Figura 5.8b) se tomaron sobre 31 posiciones de las cuáles la 2, la 3 y la 6 correspondieron al sustrato de Si mientras que las otras a las caras superiores de distintos nanohilos en la muestra. Para simplificar la gráfica se dejaron sólo algunas de las curvas I-V, donde nuevamente se observa el comportamiento típico de un diodo, pero ahora el voltaje de umbral está entre -1 V y -3 V y sólo se aprecia la rama negativa de la curva I-V. El hecho que cada medición se haya realizado sobre la punta de un nanohilo diferente explica que no haya tan buena

superposición de las curvas diodo como en el caso de la Figura 5.8a. El aumento en el voltaje de umbral en la cara superior respecto de la cara lateral de los NHs de ZnO no se puede entender simplemente a través de la diferencia en el área de contacto eléctrico entre la punta y la muestra durante el estudio. De hecho, mediante consultas bibliográficas de mediciones en condiciones similares [272, 281] se estimó el área de contacto eléctrico efectivo $A = 10 \text{ nm}^2$, y con este dato se calcularon las densidades de corriente $J = I/A$ y los valores $\ln J$ para alguna curva I-V representativa de cada muestra de la Figura 5.8. En la Figura 5.9a se presentan las ramas positivas de las curvas I-V seleccionadas tanto para la cara lateral de un nanohilo horizontal recostado en el plano del sustrato (triángulos rojos) como para la cara superior de un nanohilo vertical (círculos negros). La rama inversa no se muestra pero demostró en algunos casos una desviación bastante significativa del nivel cero al polarizar las muestras con más de 5 V. Sin embargo, las curvas I-V son siempre asimétricas, lo que demuestra un comportamiento de rectificación, además de presentar un rango de comportamiento lineal al presentarse en una gráfica de $\ln J$ vs V (Figura 5.9b).

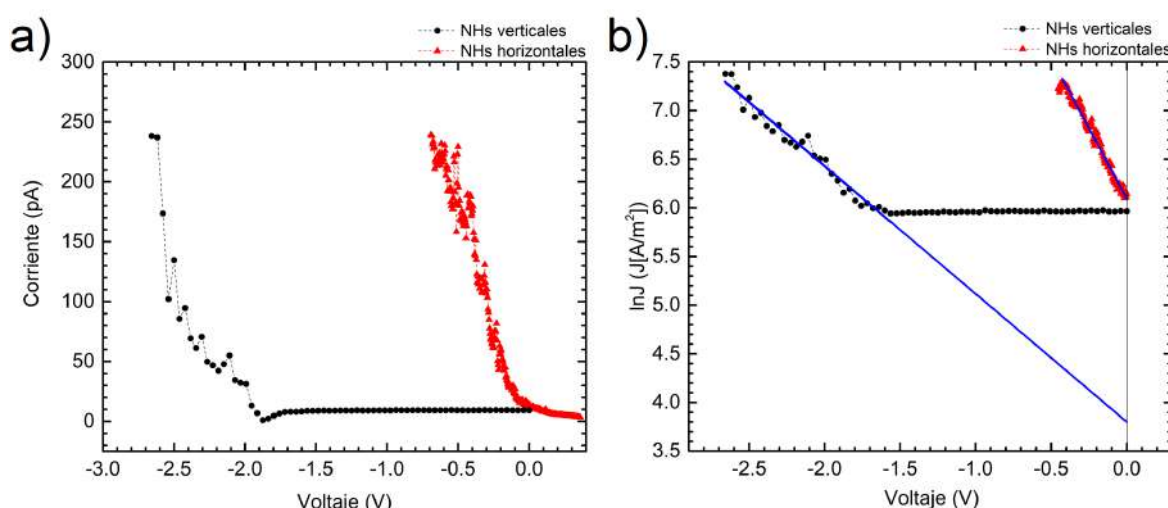


Figura 5.9: a) Rama positiva de las curvas I-V de la cara lateral de un nanohilo horizontal recostado en el plano del sustrato (triángulos rojos) y de la cara superior de un nanohilo vertical (círculos negros). Se aprecia la diferencia significativa en los voltajes de umbral entre una muestra y la otra. b) Caracterización I-V en la rama positiva en la cara lateral de un nanohilo horizontal recostado en el plano del sustrato (triángulos rojos) y de la cara superior de un nanohilo vertical (círculos negros) linealizada en escala logarítmica. Los ajustes lineales (rectas azules) se utilizaron para determinar las alturas de la barrera Schottky y los factores de idealidad de las muestras.

5.4. Discusión

Como se mencionó anteriormente en este capítulo, las mediciones de C-AFM dependen del cumplimiento de varios requisitos, como la fuerza adecuada de carga de la punta, la velocidad de barrido, el voltaje de polarización aplicado, etc. Los mapas de

corriente 2D medidos en el modo de contacto intermitente C-AFM revelaron mayor intensidad originada en los bordes de los nanohilos.

Actualmente asignamos la diferencia entre las direcciones de escaneo hacia adelante y hacia atrás en los mapas 2D de corriente a la geometría no simétrica del sistema punta-muestra. Los mapas de corriente en las direcciones hacia adelante y hacia atrás se registran con dos contactos eléctricos esencialmente diferentes (lado posterior y frontal de la punta), lo que muestra cierta discrepancia.

Varios mecanismos posibles pueden ser los responsables de la aparición de picos de corriente sobre los laterales de las muestras. Estas señales aparecen incluso al medir con voltajes de polarización muy bajos, indicando una alta conductividad de los NHs de ZnO y una altura de barrera baja entre la punta y los nanohilos. Como se presentó en el Capítulo 1, el ZnO es un semiconductor de banda ancha (3.37 eV) [50] y la conductividad intrínseca del bulk es muy baja, incluso si se tiene en cuenta que el ZnO exhibe conductividad tipo-n en ausencia de dopaje intencional. Estudios de la conductividad de la superficie de ZnO [282–285] revelan que la presencia de varios adsorbatos sobre la superficie puede aumentar la conductividad en algunos órdenes de magnitud.

Los mapas de conducción 2D de las Figuras 5.5, 5.6 y 5.7 revelan que los picos de corriente aparecen en los puntos con un gran gradiente de altura. A primera vista, esto podría indicar inestabilidades en el circuito de realimentación del AFM que causan un rápido aumento de la fuerza de carga con la consiguiente disminución de la resistencia de contacto. Al mismo tiempo, la aparición de mayor señal de corriente sobre los bordes de los nanohilos puede asociarse con un área de contacto más grande entre la punta y los planos laterales de las muestras. Sin embargo es necesario admitir que la dependencia de la corriente con el área de contacto es esencialmente lineal y no explica el comportamiento diferente de las curvas I-V registradas sobre las caras laterales y superiores de los nanohilos (Figura 5.9). Vale la pena recordar que, debido a su estructura cristalina tipo wurtzita, los NHs de ZnO presentan respuesta piezoeléctrica ante deformaciones a lo largo de su eje de crecimiento. Existen en la literatura varios estudios donde se miden las corrientes y potenciales que resultan de la deformación de NHs inducidas por la punta de un AFM [38, 286] por lo que no se descarta esta opción como explicación en las diferencias medidas entre las caras laterales y superiores de los NHs de ZnO.

En este trabajo también se realizó el análisis de las características I-V en términos de la formación de una barrera Schottky entre la punta del AFM y la superficie de los nanohilos (Figura 5.9b). Para determinar los valores de las alturas de barrera Schottky se recurrió a la ecuación del diodo [274]:

$$J = J_0 (\exp(-qV_{bias}/\eta k_B T) - 1) \quad (5.12)$$

donde q y k_B son la carga del electrón y la constante de Boltzmann, respectivamente, V_{bias} es la tensión de polarización, T es la temperatura, η es el factor de idealidad y J_0 es la densidad de corriente de saturación. Las curvas I-V medidas sobre las caras lateral y superior de los NHs de ZnO se han linealizado en coordenadas de $\ln J$ versus V . La intersección con el eje y determina el valor de la densidad de corriente de saturación, que si se tiene en cuenta lo explicado en la Sección 5.2.2 de este Capítulo queda definida como:

$$J_0 = A^* T^2 \exp \left(-\frac{q\Phi_{SB}}{k_B T} \right) \quad (5.13)$$

donde $A^* = 72 \text{ Am}^{-2}$ es la constante efectiva de Richardson para el ZnO y Φ_{SB} es la altura de la barrera Schottky (ABS).

La reproducibilidad de la ABS y los factores de idealidad correspondientes al plano lateral (10 $\bar{1}$ 0) de los nanohilos individuales horizontales estuvo en el rango de $\pm 10\%$ para la serie de tres mediciones mostradas en la Figura 5.8a, y en el rango de $\pm 25\%$ para las mediciones del plano superior (0001) de los nanohilos verticales de la Figura 5.8b.

Los factores de idealidad se determinaron a partir de la pendiente de las curvas linealizadas $\ln J$ versus V según

$$\eta \equiv \left(\frac{q}{k_B T} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial (\ln J)} \right) \quad (5.14)$$

En la Tabla 5.1 se presentan los resultados obtenidos para las densidades de corriente de saturación, las correspondientes alturas de la barrera Schottky y los factores de idealidad para las caras lateral y superior de los NHs de ZnO.

	Densidad de corriente de saturación	Altura de la barrera Schottky	Factor de idealidad
Cara lateral	$441.4 \pm 0.1 \text{ Am}^{-2}$	$\sim 0.24 \text{ eV}$	~ 13.4
Cara superior	$44.7 \pm 0.1 \text{ Am}^{-2}$	$\sim 0.31 \text{ eV}$	~ 29.5

Tabla 5.1: Resultados de los análisis de las curvas I-V para las caras lateral y superior de los NHs de ZnO.

Vale la pena recopilar los factores de idealidad medidos a diferentes voltajes para este caso, aunque no deben compararse directamente. Una descripción general detallada de la ABS para varios planos cristalográficos de ZnO y diferentes metales de electrodos (contactos macroscópicos) puede encontrarse en el libro de Brillson [287] página 486. La altura de la barrera Schottky para la cara superior medida en los experimentos de este trabajo de tesis es más pequeña que la reportada en la literatura para el plano (0001), que está en el rango entre 0.61 eV hasta 0.96 eV (para electrodos de Pt). El correspondiente factor de idealidad varía entre 1.1 y 3.1.

Se sabe también que las propiedades eléctricas de los nanocontactos pueden diferir significativamente de sus contrapartes microscópicas [288]. En particular, para los

nanocontactos Schottky de ZnO, los valores disponibles en la literatura se restringen principalmente a los factores de idealidad en el rango entre 3.1 (ver Referencia [289]) hasta 9 [290]. Dado que las mediciones de este trabajo se realizaron en condiciones ambientales, tampoco se puede excluir una influencia de la difusión del hidrógeno originada por la descomposición electroquímica del agua en la región de contacto [291].

Según Allen y Durbin [292] aún no hay una conclusión final sobre el modelo correcto para describir la ABS a ZnO. Además, a diferencia del plano (0001) hay pocos datos disponibles para los planos laterales (10 $\bar{1}$ 0) [293]. Sin embargo, debido a la variación en los resultados de la fotoluminiscencia en las diferentes caras cristalográficas [294, 295] es razonable esperar que las propiedades eléctricas también difieran. Además, investigaciones de espectroscopía de masas por iones secundarios han demostrado mayor incorporación de impurezas en films epitaxiales terminados en O comparados con aquellos terminados en Zn [296]. Más aún, las diferentes facetas cristalinas pueden presentar diferencias en la adsorción superficial (por ejemplo, se propuso que la superficie (0001) tiene afinidad por grupos OH, mientras que la superficie (000 $\bar{1}$) exhibe afinidad por átomos de H), lo que afectaría sus propiedades ópticas y electrónicas [297].

Dado que el factor de idealidad del contacto Schottky formado entre el nanohilo de ZnO y la punta conductora tanto en posición horizontal como vertical se aleja considerablemente de la unidad resulta difícil afirmar que la emisión termiónica es el principal mecanismo de transporte. Una alta tasa de procesos de generación-recombinación fuera del equilibrio puede considerarse comúnmente como un mecanismo principal que causa la desviación del factor de idealidad de la unidad [272]. Otras influencias importantes son las resistencias de shunt, en serie, los efectos de reducción de la fuerza de la imagen, y la tunelización.

5.5. Conclusiones

En este Capítulo se investigaron las propiedades eléctricas y morfológicas de NHs de ZnO en posición horizontal y vertical mediante C-AFM. Los mapas de corriente bidimensionales se registraron en modo de contacto intermitente utilizando sondas recubiertas de diamante conductor. Se obtuvo información de la cara superior y de las caras laterales de la estructura wurtzita y se realizaron mediciones de topografía de alta definición utilizando la técnica QNM sobre NHs verticales. Los mapas de corriente revelaron un aumento en los planos laterales de los NHs y una discrepancia entre los escaneos registrados hacia adelante y hacia atrás. Se asignó que esta discrepancia se debe probablemente a la geometría asimétrica de la punta, mientras que el aumento en las caras laterales se origina en zonas de alto gradiente de altura debido principalmente al aumento del área de contacto entre la punta y la muestra, y a partir de la diferencia en las propiedades eléctricas entre los planos lateral y superior de los NHs de ZnO.

Sin embargo, no es posible descartar completamente que aparezcan como resultado de inestabilidades en el ciclo de realimentación del AFM.

Para la caracterización I-V de los nanohilos se utilizaron puntas conductoras. Estas mediciones revelaron alturas de barrera Schottky iguales a ~ 0.24 eV y ~ 0.31 eV para los planos lateral y superior, respectivamente. Por lo tanto, la menor altura de la barrera de Schottky para el contacto con el plano lateral del nanohilo de ZnO también contribuye a mayores corrientes. Por lo tanto, esta diferencia de las alturas de barrera Schottky para los planos lateral y superior de los nanohilos de ZnO se debe tener en cuenta al analizar la presencia de picos de corriente en los mapas C-AFM. Las otras influencias, como los efectos de capacitancia parásita, corrientes de fuga, etc., no pueden excluirse completamente de la consideración.

Finalmente es importante mencionar que es de esperar que los problemas de estabilidad durante las mediciones C-AFM en el aire, que probablemente se deben a la presencia de adsorbatos, se eviten mediante mediciones de C-AFM en condiciones de UHV [298], que ya fue aplicado con éxito en el estudio de películas delgadas dieléctricas de alto k [299] y nanohilos semiconductores recostados [300].

The background of the slide is a microscopic image showing a dense array of ZnO nanorods. These nanorods are oriented vertically and appear as thin, needle-like structures. The image is framed by a dark blue border with a geometric, low-poly pattern in the corners.

CAPÍTULO 6

**Doblado de Bandas en
 $\text{ZnO}(0001)$
estudiado por XPS**

Capítulo 6

Doblado de Bandas en ZnO(0001) estudiado por XPS

*“Bienaventurados los corazones que pueden doblarse; nunca
serán quebrantados.”*

— Albert Camus

6.1. Doblado de Bandas en la superficie de un semiconductor

El doblado de banda superficial (SBB por su sigla en inglés *Surface Band Bending*) en semiconductores es de suma importancia para comprender su comportamiento eléctrico y óptico, y tiene un papel central en muchas de sus vastas aplicaciones. Las regiones de carga espacial que aparecen comúnmente junto a las superficie semiconductoras y las heterojunturas tienen un profundo impacto en sus propiedades optoelectrónicas, electroquímicas, fotocatalíticas y muchas otras. Esto es especialmente cierto en nanoestructuras, donde el papel de las superficies cobra un rol de mucho mayor importancia debido a sus altas superficies específicas. Las regiones de carga espacial se producen debido a las diferencias entre la estructura electrónica dentro del volumen del semiconductor y su superficie que, a su vez, se derivan de las diferencias de coordinación, de composición y/o estructurales entre las dos.

En la superficie limpia de un semiconductor pueden existir estados electrónicos localizados en la superficie con energía dentro del *gap*, y que dan lugar a una densidad electrónica diferente con respecto del volumen. El doblado de bandas inducido por los estados de la superficie se presenta esquemáticamente en la Figura 6.1 [301]. Los electrones no apareados en los enlaces no resueltos (también llamados *dangling bonds*) de los átomos de la superficie interactúan entre sí formando estados electrónicos, localiza-

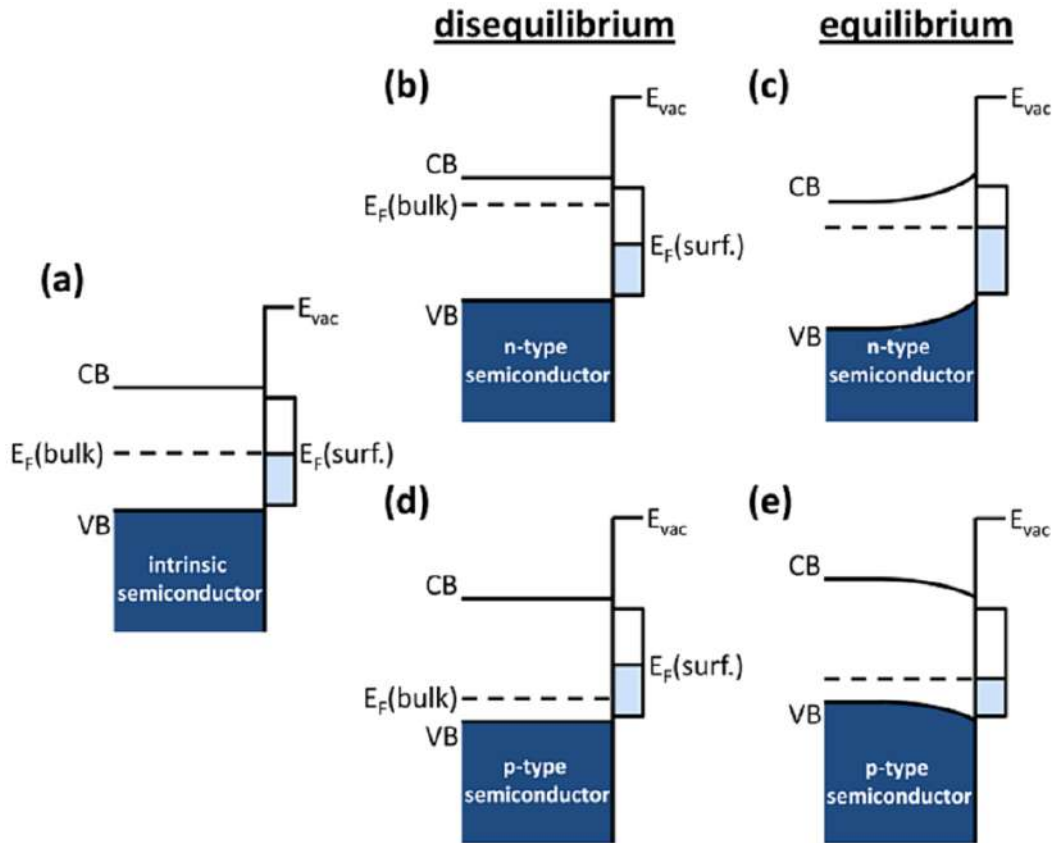


Figura 6.1: Esquema de los niveles de energía de los electrones cerca de la superficie de un semiconductor limpio: (a) semiconductor no dopado (intrínseco); (b) disequilibrio y (c) equilibrio entre el volumen tipo-n y la superficie; (d) disequilibrio y (e) equilibrio entre el volumen tipo-p y la superficie. Figura sacada de [302].

dos en la superficie, cuyas energías forman una banda estrecha aproximadamente en el medio del *gap* del semiconductor. En la Figura 6.1a, se asume que la banda de estados de superficie está medio llena y centrada en el espacio intermedio del *gap*. Cuando el semiconductor no está dopado (semiconductor intrínseco), el nivel de Fermi del volumen ($E_F(\text{bulk})$) también se encuentra en el medio del *gap* y es igual en energía al nivel de Fermi de la superficie ($E_F(\text{surf.})$). No hay transferencia de carga entre el volumen y la superficie, por lo que las bandas son planas. Si el semiconductor es dopado tipo-n (Figura 6.1b), $E_F(\text{bulk})$ está más cerca de la banda de conducción, que es más alta que $E_F(\text{surf.})$ en disequilibrio. Los electrones se transferirán desde el volumen a la superficie, $E_F(\text{bulk})$ baja y $E_F(\text{surf.})$ sube hasta alcanzar el equilibrio. En equilibrio, las bandas de energía se doblan hacia arriba a medida que uno se mueve hacia la superficie (Figura 6.1c). Para un semiconductor de tipo-p, $E_F(\text{bulk})$ está más cerca de la banda de valencia, que es más baja que $E_F(\text{surf.})$ en disequilibrio (Figura 6.1d). Los electrones se transferirán de la superficie al volumen, causando el doblado de banda hacia abajo.

La adsorción de átomos y moléculas en la superficie de un semiconductor puede utilizarse para modificar la situación arriba descrita. En particular, la estructura elec-

trónica de la superficie y las propiedades superficiales tales como la función trabajo y, por lo tanto, las barreras para la inyección o extracción de carga están influenciadas por los adsorbatos.

La transferencia de electrones que se produce en el proceso de adsorción establece un potencial dipolar que cambia los niveles electrónicos en la superficie, modificando la región de carga espacial en la superficie del semiconductor. Por ejemplo, en el doblado de bandas hacia arriba los electrones de la CB que pasan a los estados localizados de la superficie (que tienen menor energía) crean una distribución de carga dipolar que es la que produce el SBB. La zona del semiconductor que perdió electrones de la CB es muy extensa y esto es lo que se llama región de carga espacial (porque allí hay un exceso de carga positiva) o región de depleción (porque quedó vacía de portadores de carga). El SBB resultante dependerá, nuevamente, del tipo y concentración de dopaje en el volumen, y el nivel de afinidad y recubrimiento del adsorbato. Este efecto ha sido particularmente importante para el desarrollo de sensores de gas, donde se utilizan los grandes cambios en la conductividad debidos a cambios en el SBB inducidos por adsorción, para detectar y monitorear la presencia de cantidades diminutas de diferentes especies en medios gaseosos [303]. Los efectos de adsorción y SBB también son muy importantes para los nanosensores de fotón único. Se cree que el oxígeno atmosférico adsorbido en las superficies de nanohilos de ZnO y el SBB radial intrínseco hacia arriba de los nanohilos contribuyen de manera decisiva al muy largo tiempo de vida observado de los fotoportadores responsables de la respuesta fotoconductora gigante que allana el camino para el desarrollo de fotodetectores UV ultrasensibles [304]. De hecho, se ha propuesto que el efecto bien conocido de la fotoconductividad persistente en ZnO está completamente dominado, al menos para los nanohilos, por los efectos de SBB, que se modifican durante la iluminación por adsorción y fotodesorción de adsorbatos atmosféricos [305]. Además, muchos modelos de recombinación para explicar los fenómenos de fotoluminiscencia en ZnO invocan un SBB hacia arriba sensible al adsorbato, y los efectos del campo eléctrico interno asociado en la separación de portadores de carga y las tasas de recombinación [164, 306–308]. A pesar de la gran importancia del SBB para el modelado de propiedades eléctricas y optoelectrónicas, los estudios directos de este fenómeno han sido relativamente escasos y, en ocasiones, conflictivos. Tanto SBBs hacia abajo [309, 310] como hacia arriba [311] se han deducido de dichos estudios, y se pudo determinar la influencia de algunos adsorbatos [312]. En contraste, como se señaló anteriormente, para el modelado de la fotoconductividad y los efectos de la fotoluminiscencia, casi siempre se ha postulado un doblado de banda superficial hacia arriba.

En este Capítulo se utilizó la espectroscopía de fotoelectrones excitados por rayos X (XPS) para estudiar el SBB en la superficie limpia ZnO(0001) en condiciones de ultra alto vacío, y los cambios que se producen durante la adsorción de especies elec-

tropositivas (Sn y Mg) y electronegativas (Se y tetracianoquinodimetano (TCNQ)). XPS es una técnica muy adecuada para estudiar el fenómeno de doblado de banda en semiconductores, puesto que al ser la profundidad de escape de los fotoelectrones mucho más corta que el ancho de la región de carga espacial, XPS analiza sólo los estados electrónicos en la parte más externa de esta región. Luego, si se conocen las energías de estos estados con respecto al nivel de Fermi en el volumen, la medición de sus energías en la superficie permite determinar el signo y la magnitud del SBB. En principio, cualquier nivel ocupado sirve para este propósito, pero en este trabajo se registraron los cambios durante las adsorciones de todos los niveles internos accesibles en el experimento, así como también los niveles de la banda de valencia. Esto permite determinar si el doblado de las bandas afecta de la misma manera a los niveles localizados y extendidos, así como a los niveles internos de los átomos de O y Zn.

Se encontró, como se esperaba, que la adsorción de especies electronegativas, que cargan la superficie negativamente con respecto al volumen, produce siempre SBB hacia arriba, y la de las especies electropositivas, que cargan la superficie positivamente, produce siempre SBB hacia abajo. Con respecto a la magnitud del doblado, es de esperarse que los límites de los SBBs hacia arriba y hacia abajo estén dados por las distancias (en el volumen) del máximo de la banda de valencia (VBM) y el mínimo de la banda de conducción (CBM) al nivel de Fermi, respectivamente, debido a que para SBBs más grandes podría ocurrir la metalización de la superficie. Sin embargo, en este trabajo se encontró que mientras los SBB hacia abajo siempre estuvieron cerca de este límite, los SBB hacia arriba fueron siempre mucho más pequeños. La dificultad para producir doblado de banda hacia arriba más grandes se explica en términos del llenado incompleto del nivel aceptor del adsorbato, que actúa como un regulador que estabiliza el SBB en un cierto valor. Finalmente, también se analizaron los SBBs en otros dos casos de interés: cuando la superficie de ZnO(0001) está expuesta a condiciones atmosféricas y cuando se ve alterada por el bombardeo con iones Ar^+ .

6.2. Detalles Experimentales

Como se describió en el Capítulo 2.3.1, los espectros de XPS se midieron en un sistema de vacío operado en el rango inferior a 10^{-10} Torr. Se utilizó un haz monocromático de fotones Al-K α (1486.6 eV) con un ángulo de incidencia a 35° de la superficie. Los fotoelectrones emitidos a lo largo de la normal a la superficie fueron recolectados y analizados en energía por medio de un espectrómetro electrostático hemisférico de 150 mm (*Phoibos*, *SPECS*). El cero de la escala de energía de ligadura se determinó midiendo el nivel de Fermi en una superficie limpia Au(111). Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

6.2.1. Preparación de la muestra

Se buscó en la bibliografía la forma óptima para preparar la superficie limpia del cristal ZnO(0001) [214, 313–315] y se estableció el siguiente procedimiento:

- Ciclos de *sputtering* con Ar^+ a 1 keV para eliminar adsorbatos atmosféricos (C, OH y H_2O), y de calentamiento hasta 700 K para restituir el orden cristalino;
- Finalizada la etapa anterior, la superficie a ~ 700 K se expuso a 10^{-6} Torr de O_2 durante 5 minutos para recuperar la estequiometría de oxígeno;
- Finalmente, removido el O_2 , la superficie fue calentada en vacío hasta 500 K para remover moléculas fisisorbidas.

Antes de la limpieza el pico O1s en la superficie del cristal presenta la estructura que se detalla en el panel (a) de la Figura 6.2, donde además del pico principal correspondiente al oxígeno presente en el ZnO, hay dos componentes a mayor energía de ligadura, pertenecientes a las contribuciones del OH y el H_2O adsorbidos al estar en contacto con la atmósfera. Otro indicador del nivel de limpieza de la muestra es el pico C1s. En el panel (b) se presenta la evolución de la intensidad de los picos C1s (línea azul) y O1s (línea) al aumentar la temperatura (la evolución de los picos se presenta en el panel (c)). Al calentar desaparecen las componentes de los adsorbatos atmosféricos en el O1s, y su intensidad general aumenta (se descubre la superficie de ZnO); en el C1s se observa que, si bien su intensidad disminuye considerablemente es necesario el *sputtering* con Ar^+ para removerlo completamente.

6.2.2. Dosificación *in situ* con adsorbatos electronegativos y electropositivos

Como adsorbatos electronegativos se utilizó Se y tetracianoquinodimetano. El Se es un elemento no metálico de la columna VIA de la tabla periódica (actualmente grupo 16 o grupo de los calcógenos) que al tener su capa 4p incompleta es fuertemente aceptor de electrones. De manera similar, el tetracianoquinodimetano (TCNQ) es una molécula cuya fórmula química es $(\text{NC})_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CN})_2$, con una alta afinidad electrónica (2.8 eV), razón por la cual es frecuentemente utilizada en experimentos de física de superficies [316]. Por el lado de los adsorbatos electropositivos, se utilizaron los metales Mg y Sn, que tienen muy alta presión de vapor, lo que torna muy simple y seguro su evaporación en condiciones controladas.

Todas las modificaciones de la superficie por adsorción de Se, TCNQ, Mg y Sn se realizaron *in situ* en una cámara separada destinada a la preparación de muestras, con una presión base en el rango por debajo de 10^{-8} Torr. Para dosificar Se se expuso la superficie a un flujo de Se_2 generado por una celda electroquímica Ag/AgI/Ag₂Se de

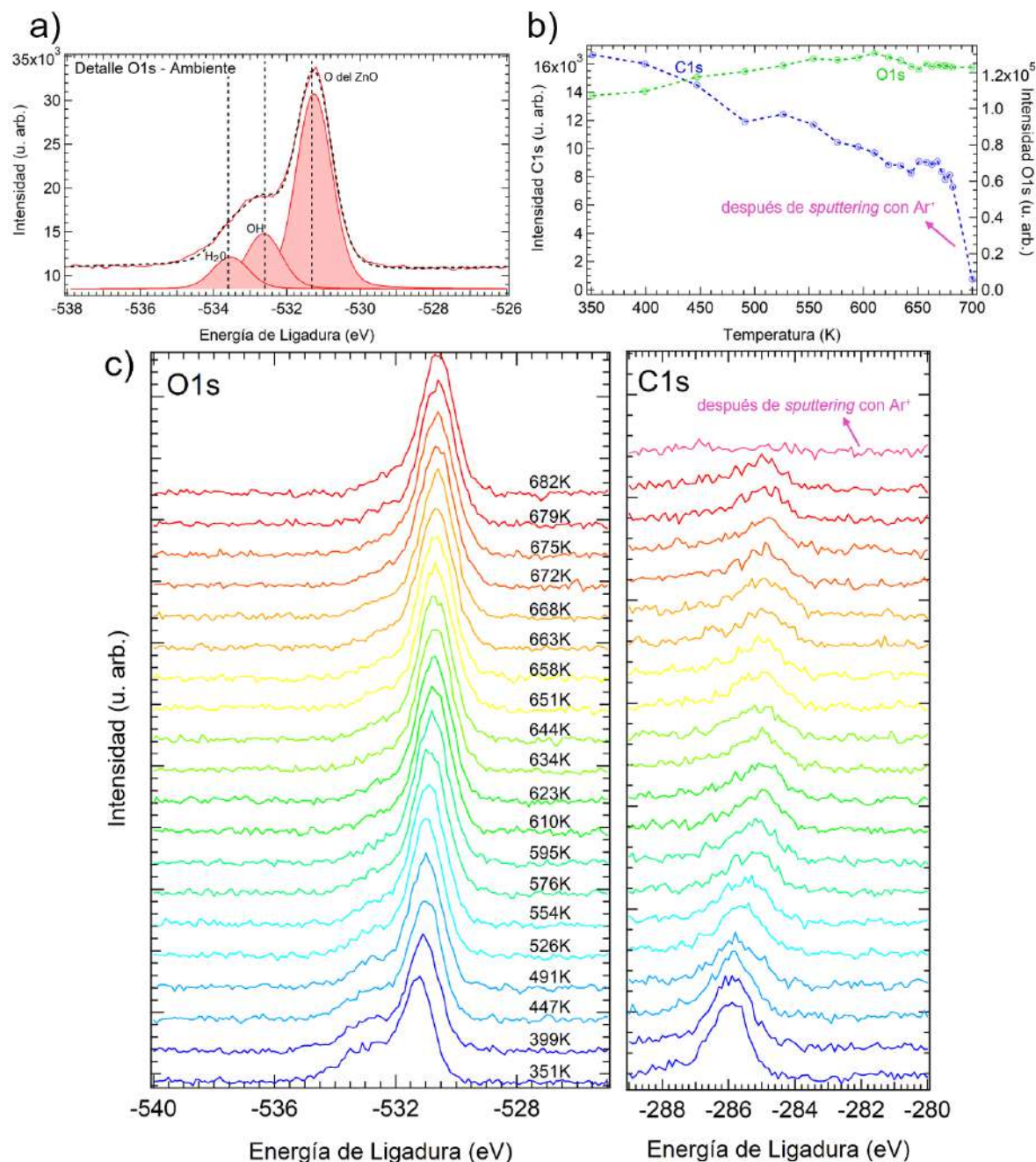


Figura 6.2: (a) Detalle del pico O1s antes de comenzar la preparación del cristal, donde se aprecian las contribuciones del OH y H₂O atmosféricos adsorbidos. (b) Intensidades de los picos O1s y C1s durante la preparación del cristal. (c) Evolución de los picos O1s y C1s durante el calentamiento y posterior *sputtering* del cristal ZnO(0001).

estado sólido, que en las condiciones típicas de operación ($T = 200^\circ\text{C}$ y $V = 180\text{ mV}$) deposita Se a una tasa de ~ 1 monocapa por hora [317]. La TCNQ (de Sigma-Aldrich) se dosificó desde un crisol de cuarzo calentado resistivamente, a una tasa de ~ 1 monocapa cada 5 minutos (cuando la corriente de emisión es 0.7 A). El Sn se evaporó desde un crisol de molibdeno calentado por bombardeo electrónico, mientras que el Mg se evaporó con un dosificador construido durante este trabajo de tesis para este experimento, cuyo diseño y caracterización se encuentra detallado en el Apéndice C. Después de cada

adsorción, el cristal se transfirió rápidamente (en vacío) a la cámara de análisis para las mediciones de fotoemisión.

6.3. Resultados y Discusión

La Figura 6.3 compara los espectros de la banda de valencia (VB) y de corte a baja energía (LE) en la superficie ZnO(0001) antes y después de la adsorción de TCNQ y Sn.

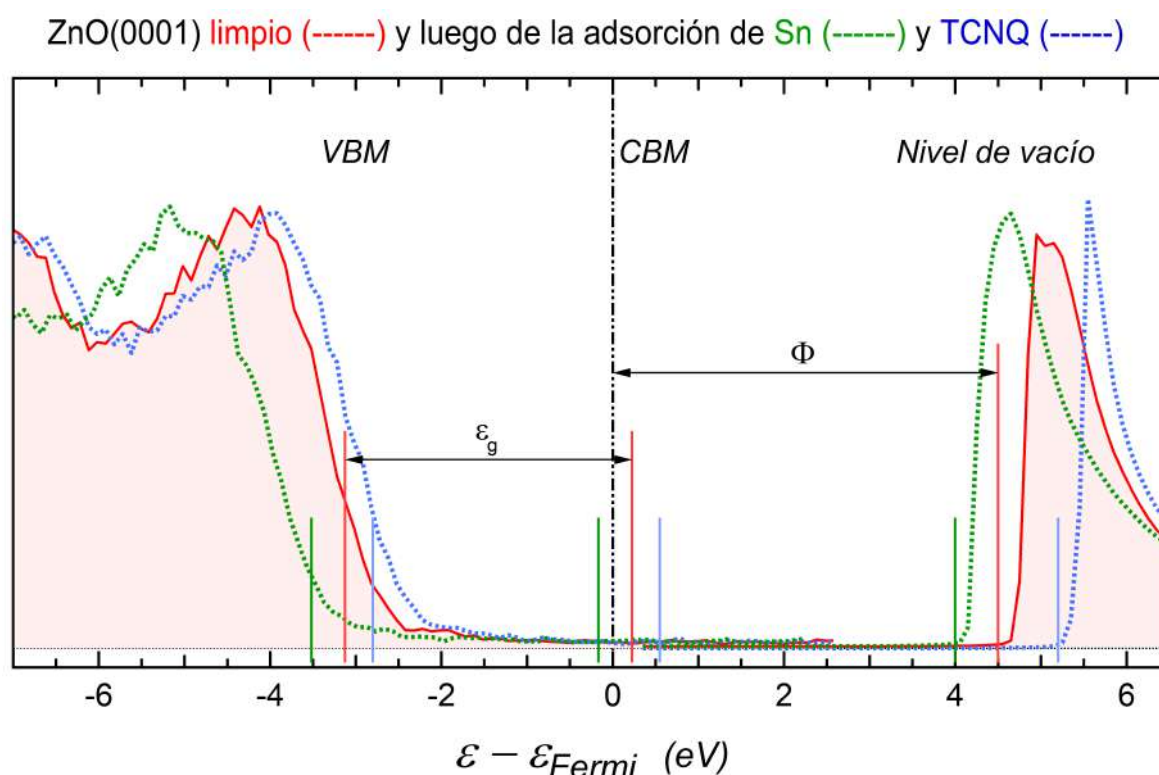


Figura 6.3: Espectros de la banda de valencia (energías negativas) y espectros de corte a baja energía (energías positivas) de la superficie limpia (roja) y cubierta con Sn (verde) y TCNQ (azul). Los espectros de banda de valencia se muestran representados en función de la energía de ligadura (energía cinética menos energía de los fotones incidentes), y los espectros de los electrones de baja energía se presentan en función de la energía cinética menos eV_{pol} , donde V_{pol} es el potencial negativo utilizado para polarizar la muestra durante la medición. Las barras verticales indican los niveles VBM, CBM y de vacío (ver texto).

Todas las energías están referidas al nivel de Fermi, que es el nivel de referencia común para todas las mediciones. Los espectros LE se adquirieron con la muestra polarizada negativamente con respecto a tierra para garantizar el paso de todos los fotoelectrones por el analizador de energía, pero en la Figura 6.3 los espectros han sido graficados en función de la energía cinética menos la energía de polarización. La caída a cero de la intensidad de la VB define el VBM, y de manera similar, el aumento de la intensidad en los espectros LE define el nivel de vacío. Para la determinación de los VBM, se ajustó la caída de la intensidad con una densidad de estados parabólica

multiplicada por la función de distribución de Fermi-Dirac, y convolucionada con una función gaussiana (ver detalles del ajuste del VBM en el Apéndice A). Los niveles de vacío se determinaron por extrapolación a cero desde el punto de máxima pendiente. Los niveles de VBM, CBM (obtenidos al agregar la energía del *gap* E_g al VBM) y de vacío se muestran en la Figura 6.3 como barras verticales; también se indica la función trabajo Φ de la superficie limpia.

Se analizarán primeramente los cambios del VBM. En la superficie limpia el VBM está a 3.00 eV del nivel de Fermi, lo que coloca al CBM 0.37 eV por encima del nivel de Fermi. Dado que estas dos posiciones están muy cerca de las posiciones en el volumen (el ZnO tiene una conductividad de tipo-n con concentraciones de portadores del orden de 10^{17} cm^{-3}), se concluye que en la superficie ZnO(0001) limpia no hay doblado de bandas detectable. Este hallazgo es consistente estudios teóricos de esta superficie ZnO(0001) en los que no se han encontrado estados de superficie con energía en la banda prohibida [82], y también con los experimentos de fotoemisión resuelta en ángulo o ARPES (por su sigla en inglés de *Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*) que han llegado a la misma conclusión [82, 313, 314, 318]. Se observa claramente en la Figura 6.3 que las dos modificaciones de la superficie desplazaron el VBM en direcciones opuestas. Mientras que la adsorción del elemento electropositivo (Sn) desplazó el VBM hacia abajo, la adsorción de la especie electronegativa (TCNQ) corrió el VBM hacia arriba. Como se supone que la superficie limpia de ZnO(0001) está en la condición de bandas planas, los corrimientos de la VBM observados en la Figura 6.3 son directamente los SBBs. La intensidad del SBB hacia abajo crece hasta $\sim 0.3 \text{ eV}$, y la del SBB hacia arriba lo hace hasta $\sim 0.2 \text{ eV}$, lo que significa que mientras en el SBB descendente el CBM debe estar casi coincidente con el nivel de Fermi, en el caso del SBB hacia arriba el VBM permanece aún lejos del nivel de Fermi.

Las energías de umbral en los espectros de LE que se muestran en la parte derecha de la Figura 6.3 permiten obtener las funciones trabajo. En el caso de la superficie limpia la función trabajo es 4.48 eV que está en acuerdo con los valores reportados en la bibliografía [311, 319, 320]. Cuando se adsorbe Sn, el nivel de vacío se desplaza hacia abajo casi en la misma cantidad que el VBM, pero cuando se adsorbe TCNQ, el corrimiento hacia arriba del nivel de vacío es $\sim 0.15 \text{ eV}$ más grande que el del VBM. Este aumento de la función trabajo más allá del SBB se atribuye a la formación de un momento dipolar localizado en la superficie.

A continuación se analizan los corrimientos de los picos de los niveles internos. La Figura 6.4 compara los espectros Zn2p_{3/2}, O1s y Zn3d de la superficie limpia y cubierta con capas adsorbidas de Sn y TCNQ. Se puede observar nuevamente que mientras la adsorción de Sn produce un desplazamiento descendente de todos los niveles, la adsorción de TCNQ produce un desplazamiento ascendente. El signo y el tamaño de los corrimientos están en total acuerdo con los cambios observados en los espectros de

la banda de valencia.

Resulta notable que aunque se utilizaron tasas de adsorción muy bajas, no fue posible observar el desarrollo del doblado de banda; esto significa que la banda doblada se forma con una densidad muy pequeña de adsorbatos, y satura muy rápidamente. Además, dentro de la resolución del experimento, las formas de línea no cambian con la adsorción; el único cambio que se observa es el desplazamiento rígido de los picos de fotoemisión. Esta es la evidencia más sólida de que los corrimientos se deben al doblado de bandas. Los cambios debidos a la formación de nuevos enlaces químicos, que afectarían de manera diferente los niveles internos del Zn y del O, no se observan para estos recubrimientos tan bajos.

En el caso de la superficie cubierta con Sn, se observa que el desplazamiento hacia abajo aumenta ligeramente con la energía de ligadura del nivel interno; el corrimiento del nivel Zn3d (similar al del VBM) es menor que el del nivel interno O1s, y éste a su vez más pequeño que el del nivel interno más profundo Zn2p_{3/2}. Este curioso efecto es casi indetectable para la superficie modificada con TCNQ.

Los espectros de la superficie modificada por adsorción de Mg y Se exhiben cambios similares a los descritos para la superficie modificada con Sn y TCNQ, respectivamente. La Figura 6.5 presenta todos los corrimientos medidos en este trabajo de tesis. Para determinar los desplazamientos de los picos de los niveles internos, los espectros se ajustaron con funciones Doniach-Sunjjic. Los cambios de los VBM se determinaron ajustando la parte final de los espectros con una densidad de estados parabólica tal como se mencionó más arriba (los detalles del ajuste de los picos de los niveles internos, y del VBM pueden consultarse en el Apéndice A). Los corrimientos se muestran en la Figura 6.5 en función del recubrimiento, definido como el número de adsorbatos por átomo en la superficie, y calculado como:

$$\theta = \frac{I(Anl)}{I(Zn2p_{3/2})} \frac{d\sigma/d\Omega(Zn2p_{3/2})}{d\sigma/d\Omega(Anl)} \frac{T(Zn2p_{3/2})}{T(Anl)} \frac{\lambda(Zn2p_{3/2})}{d_{\perp}} \quad (6.1)$$

donde I , $d\sigma/d\Omega$, T , y λ son la intensidad, sección eficaz de fotoionización [321], función de transmisión del espectrómetro, y camino libre medio inelástico (se utilizó $\lambda(Zn2p_{3/2}) = 11.3 \text{ \AA}$ [322]), respectivamente, d_{\perp} es la distancia entre planos (0001) en el cristal ZnO (2.6 Å), y Anl indica el nivel interno característico del adsorbato¹.

Las principales características que se observan en las gráficas de la Figura 6.5 son:

1. La adsorción de las especies electropositivas (Sn y Mg) produjo el doblado de bandas hacia abajo, y la de la especie electronegativa (TCNQ y Se), el doblado de bandas hacia arriba.

¹Para Sn, Mg y Se se utilizaron los niveles internos Sn3d, Mg1s, y Se3p. Para TCNQ el recubrimiento es un promedio de los resultados obtenidos con los niveles internos C1s y N1s.

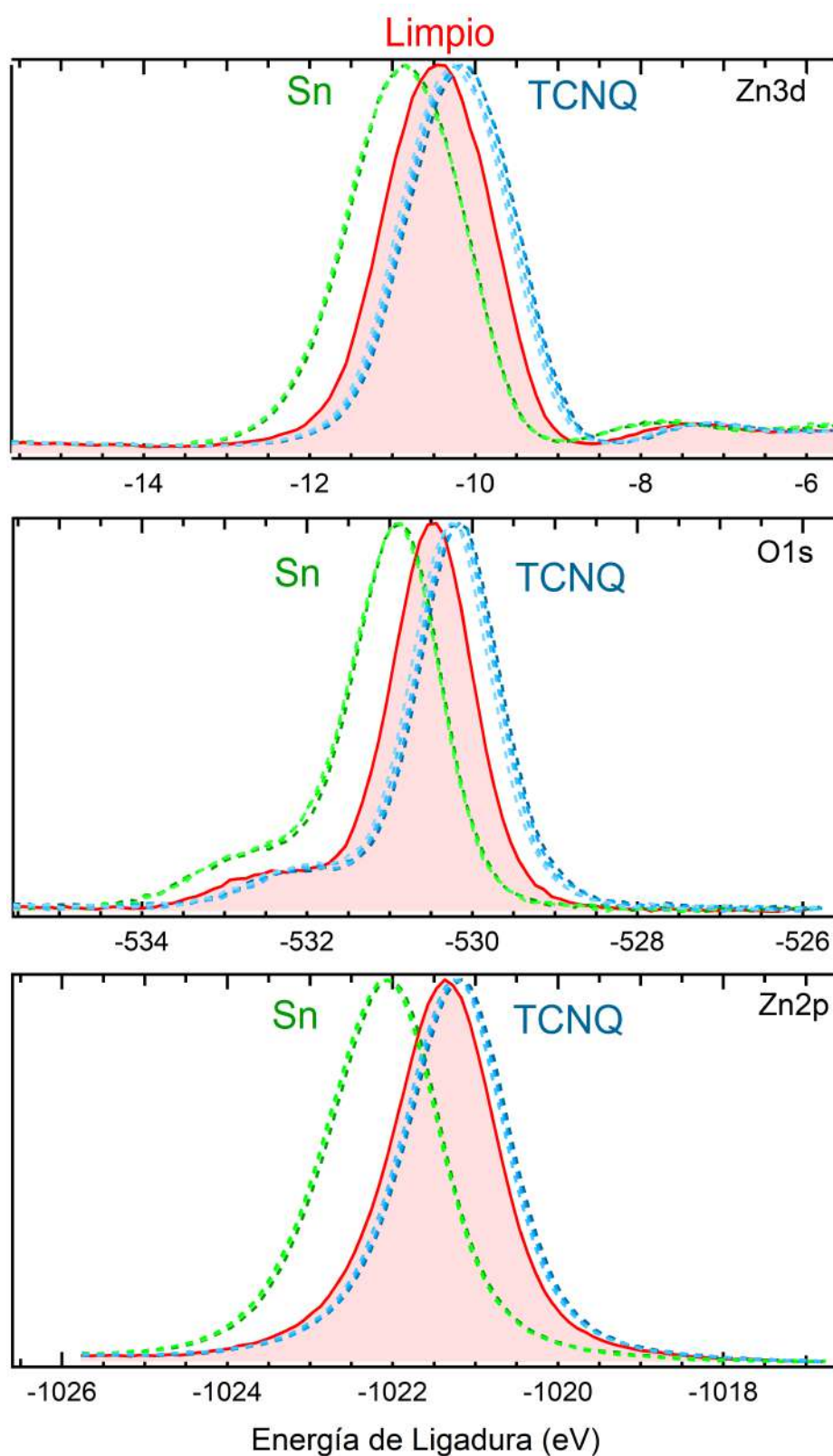


Figura 6.4: Espectros XPS de los niveles internos Zn3d, O1s y Zn2p de la superficie limpia (rojo), y cubiertos con Sn (verde) y TCNQ (azul).

2. El doblado de banda satura muy rápidamente con el recubrimiento; en el estudio de este trabajo de tesis alcanzó el valor máximo ya con los recubrimientos más

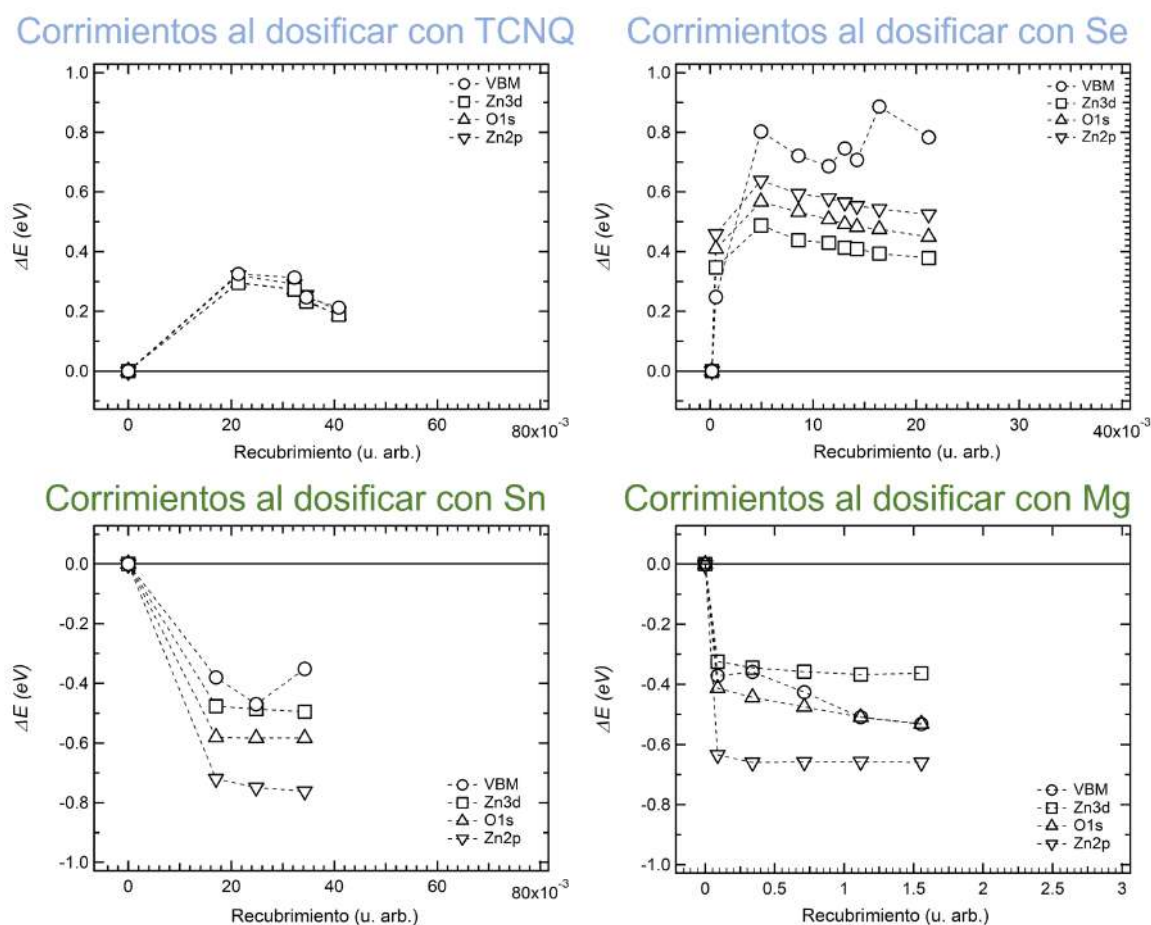


Figura 6.5: Corrimientos del VBM y picos de fotoemisión de niveles internos representados en función del recubrimiento de la superficie con los distintos adsorbatos.

pequeños probados, resultando luego casi insensible al aumento del recubrimiento.

- Los desplazamientos de los niveles internos tienden a aumentar con la energía de ligadura. El efecto es más visible en el caso de la superficie modificada con los elementos electropositivos; es más pequeño en el caso de la superficie modificada con Se y casi no detectable en el caso de la superficie modificada con TCNQ.

El corrimiento hacia abajo o hacia arriba con la adsorción de especies electropositivas (Sn y Mg) o electronegativas (TCNQ y Se) es el comportamiento esperado, ya que las especies electropositivas actúan como donantes de electrones y producen que la superficie se cargue positivamente, y de manera similar las especies electronegativas actúan como aceptores de electrones, y por lo tanto la superficie se carga negativamente. Lo que puede parecer menos esperable es la falta de cambio en el SBB cuando se aumenta el recubrimiento, puesto que, en principio, dado que el doblado de bandas depende de la pérdida o acumulación de electrones en la superficie, se espera que aumente con la densidad de adsorbatos. Esto, sin embargo, no ocurre porque el nivel activo del adsorbato se desplaza con el doblado de bandas, y una vez que ha cruzado el

nivel de Fermi, cualquier aumento del recubrimiento se compensa con un cambio de su ocupación [323]. Para ver esto más claramente, se considera la adsorción de moléculas aceptoras. Dado que el potencial de ionización (IP por su sigla en inglés *Ionization Potential*) del nivel más bajo desocupado de la molécula (LUMO por su sigla en inglés *lowest unoccupied molecular orbital*) es generalmente mayor que la función trabajo de la superficie, cuando los dos sistemas entran en contacto, electrones se transfieren de la superficie a la molécula; el desbalance (o la redistribución) de carga produce la aparición de un potencial dipolar que eleva los niveles electrónicos en la superficie. El punto importante es que el doblado de bandas y la ocupación del LUMO son mutuamente dependientes. Por un lado, la ocupación del LUMO determina la densidad de carga superficial (σ), y ésta el doblado de bandas ϕ_{bb} a través de $\phi_{bb} = 2\pi\sigma^2/N_d$, donde N_d es la concentración de dopantes. Por otro lado, el SBB determina la nueva posición del LUMO con respecto al nivel de Fermi, $\varepsilon_{\text{LUMO}} - \varepsilon_F = \phi_{bb} + \Phi - \text{IP}$, y por lo tanto la densidad de carga superficial a través de:

$$\sigma = e\theta N_L \frac{n_{\text{elec}}}{\exp[(\phi_{bb} + \Phi - \text{IP})/k_B T] + 1}$$

donde θ es el recubrimiento de la superficie, N_L la densidad de átomos en un plano paralelo a la superficie del cristal ($10^{15}/\text{cm}^2$ en ZnO(0001)), y n_{elec} es el máximo número de electrones en LUMO. Luego, la ecuación auto-consistente para el doblado de bandas es:

$$\phi_{bb} \left[e^{(\phi_{bb} + \Phi - \text{IP})/K_B T} + 1 \right]^2 = \frac{2\pi}{N_d} (e\theta N_L n_{\text{elec}})^2 \quad (6.2)$$

Variando el recubrimiento θ entre 0.01 y 1, y la concentración de dopantes N_d entre 10^{16} y 10^{19} cm^{-3} , el término constante en el lado derecho de la Ecuación 6.2 varía entre 10^3 y 10^8 eV . A pesar de esta gran variación, la solución gráfica de la Ecuación 6.2 muestra que el ϕ_{bb} varía sólo en 0.1-0.2 eV. La clave de esta estabilidad en el doblado de bandas reside en el hecho de que el LUMO siempre está parcialmente ocupado. Si un aumento del recubrimiento produce un aumento de la transferencia de electrones y, por lo tanto, del doblado de bandas, entonces el LUMO se alejará del nivel de Fermi y su población disminuirá, restaurando así el doblado de bandas inicial. Este efecto es, entonces, un impedimento importante que debe tenerse en cuenta al tratar de modificar el doblado de bandas de una superficie. En el caso del ZnO tipo-n, el VBM está a aproximadamente 3 eV del nivel de Fermi, por lo que se podría esperar que se produzcan SBBs hacia arriba en esta cantidad, pero como se comprueba con los experimentos de esta tesis con TCNQ y Se, el SBB hacia arriba es difícil de aumentar más allá de 0.4-0.5 eV.

Finalmente, se muestran en las Figuras 6.6 y 6.7 los cambios de los espectros cuando la superficie fue modificada por otros mecanismos. En la Figura 6.6, los espectros de la

superficie limpia se comparan con los medidos después de que la superficie limpia se expuso a condiciones atmosféricas. En la Figura 6.7, el orden cristalino de la superficie limpia fue alterado por bombardeo con iones Ar^+ de 1 keV (alrededor de 10 nA/cm^2) durante 7 minutos.

ZnO(0001) limpio (-----) y luego de exponer a condiciones atmosféricas(-----)

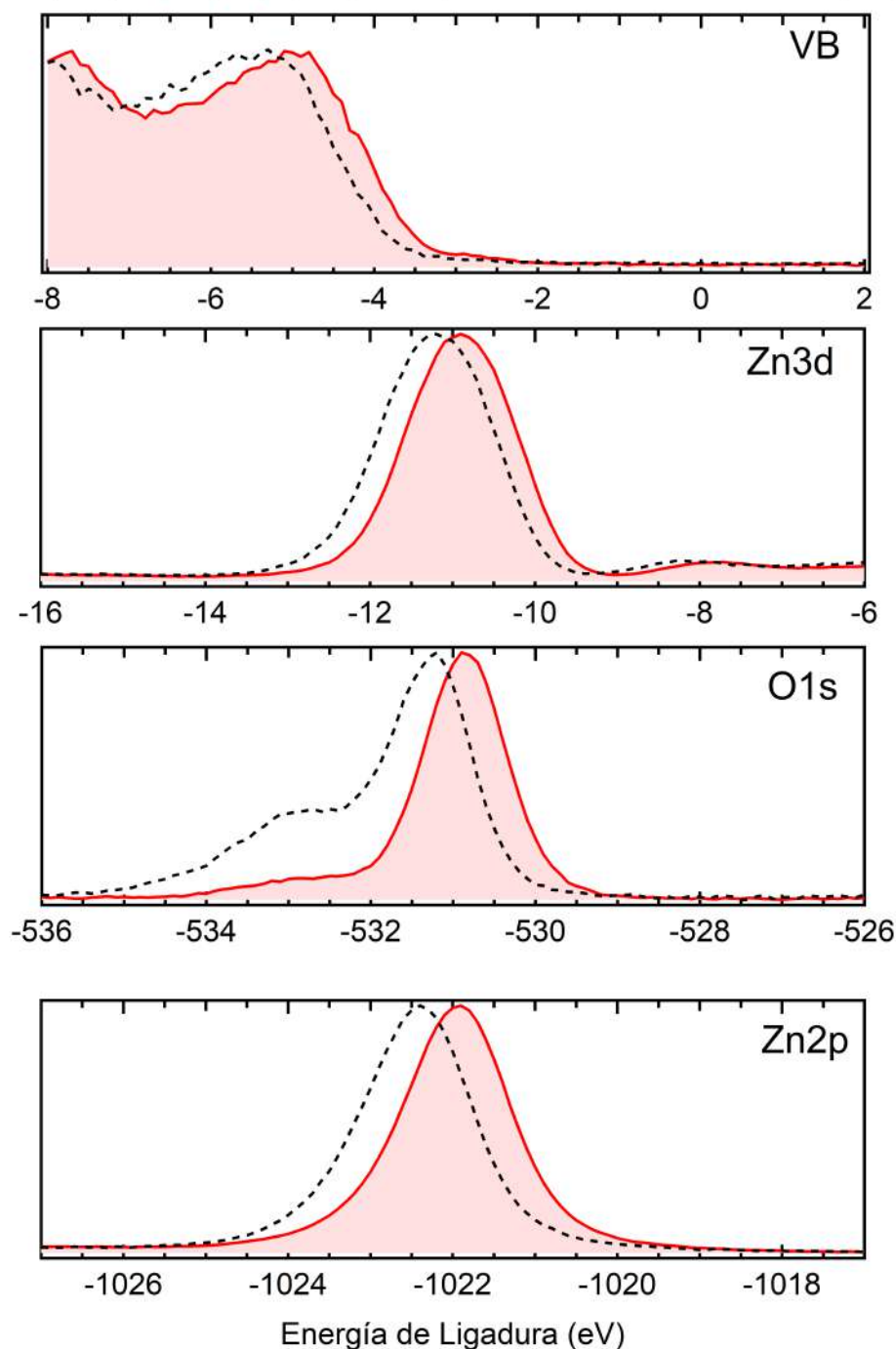


Figura 6.6: $\text{Zn}2p_{3/2}$, O1s, y Zn3d más los espectros de la banda de valencia de la superficie limpia (línea roja) y después de la exposición a condiciones atmosféricas durante 1 minuto (línea negra).

Más bien sorprendentemente, en ambos casos las modificaciones de la superficie

ZnO(0001) limpio (-----) y luego de bombardear con Ar (-----)

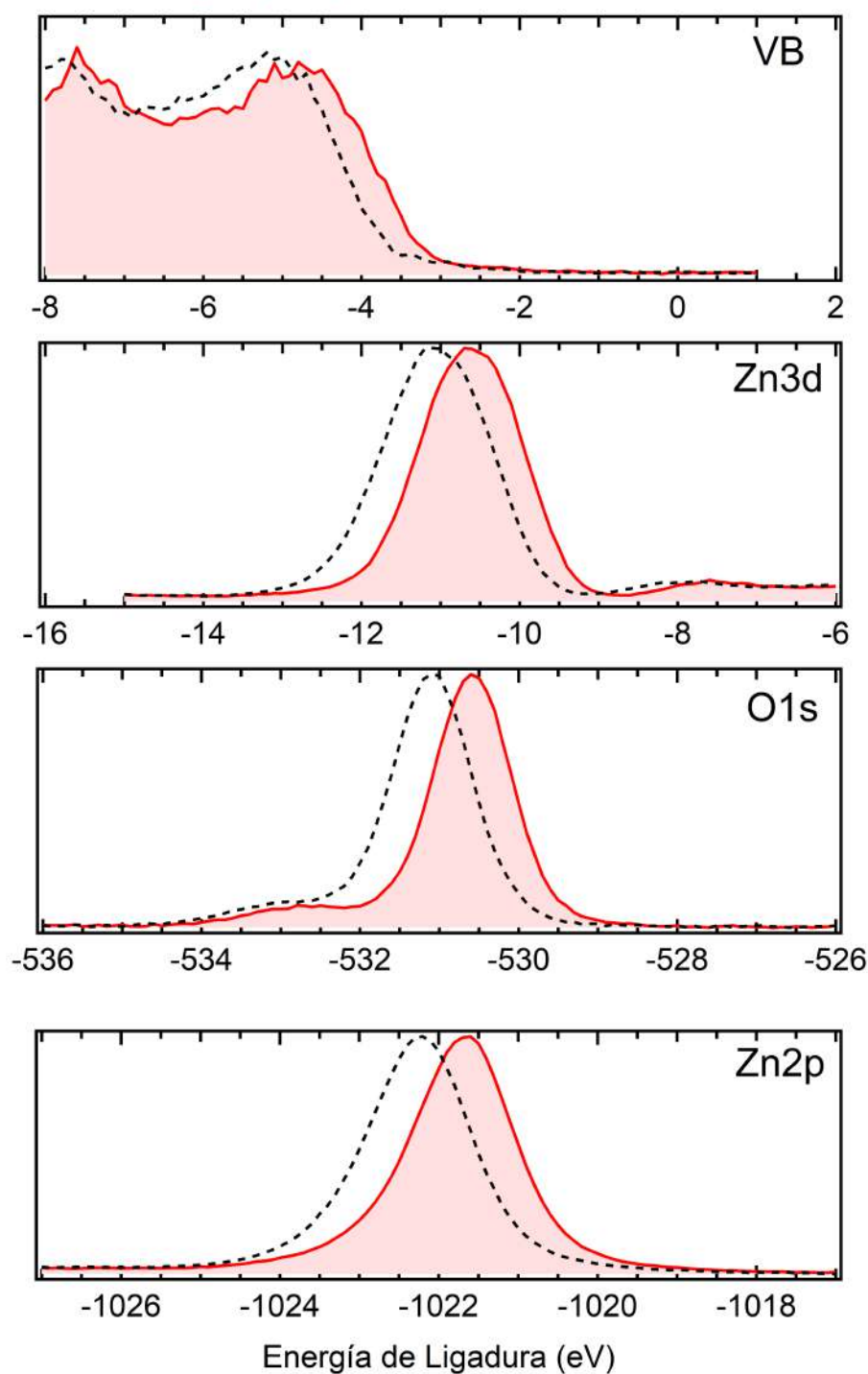


Figura 6.7: Zn2p_{3/2}, O1s, y Zn3d más los espectros de la banda de valencia de la superficie limpia (línea roja) y después del bombardeo con iones Ar⁺ de 1 keV (alrededor de 10 nA/cm²) durante 7 minutos (línea negra).

produjeron un SBB hacia abajo. El desplazamiento descendente en el caso del bombardeo con Ar⁺ puede atribuirse al *sputtering* preferencial de los átomos de O (por ser más livianos que los átomos de Zn); esto produce una ligera metalización de la región superficial (por enriquecimiento con Zn) y, por lo tanto, condiciones similares a las

obtenidas al adsorber Sn o Mg. El caso de la modificación por exposición a condiciones atmosféricas se puede explicar teniendo en cuenta la baja reactividad de la superficie ZnO(0001) (terminada en Zn) con los adsorbatos más electronegativos (O_2 y OH) y el efecto dominante de contaminación asociada al C. Los únicos cambios detectados después de la exposición fue un ligero aumento del hombro a altas energías de ligadura en el espectro del O1s, y la aparición de un pequeño pico de C1s parecen corroborar esto [324].

6.4. Conclusiones

Se utilizó XPS para analizar el doblado de bandas producido en ZnO(0001) por la adsorción de especies electropositivas y electronegativas. Se encontró que las dos especies electropositivas utilizadas, Sn y Mg, producen doblado de bandas hacia abajo, y las dos especies electronegativas, TCNQ y Se, producen doblado de bandas hacia arriba. Los desplazamientos producidos por las diferentes especies del mismo tipo son similares, y los producidos por las especies electropositivas son ligeramente más grandes que los producidos por las especies electronegativas. Esta última diferencia es inesperada si se considera que el rango dinámico para el SBB hacia arriba es casi diez veces mayor que para el SBB hacia abajo. El motivo del bajo doblado de bandas producido por las especies electronegativas sería la limitación producida por el cruce del LUMO con el nivel de Fermi; cuando esto ocurre, cualquier aumento en el número de adsorbatos se compensa con una disminución de la ocupación del LUMO, con el resultado que el SBB se mantiene sin cambios. Además se analizaron los SBBs cuando la superficie de ZnO(0001) está expuesta a condiciones atmosféricas y cuando se ve alterada por el bombardeo con iones Ar^+ , encontrándose en ambos casos SBB hacia abajo. El segundo caso puede entenderse a partir de una ligera metalización de la superficie por la remoción preferencial de átomos de O, mientras que el primero podría explicarse teniendo en cuenta la baja reactividad de la superficie ZnO(0001) con los adsorbatos más electronegativos.



CAPÍTULO 7

Conclusiones

Capítulo 7

Conclusiones

“Pienso y pienso durante meses y años. Noventa y nueve veces, la conclusión es falsa. La centésima vez estoy en lo cierto.”

— Albert Einstein

En este Trabajo de Tesis se propuso como objetivo el generar conocimiento relevante a la comprensión de fenómenos fisicoquímicos que afectan procesos superficiales en nanoestructuras de semiconductores de importancia para la determinación de sus propiedades electrónicas. En particular, se planteó estudiar los estados electrónicos de superficie en nanohilos de ZnO, a través de métodos analíticos fisicoquímicos sensibles a la superficie. Las etapas de estos estudios y sus respectivas conclusiones fueron las siguientes:

- Se estudió el crecimiento de NHs de ZnO sobre grafito compactado en un horno tubular tipo libro con dos zonas de calentamiento, por el método de transporte en fase vapor bajo flujo de gases Ar y O. Allí se perfeccionaron los parámetros para el crecimiento y cosecha de laminillas de NHs. Posteriormente se optimizó el crecimiento en un horno tubular de zona única, obteniéndose una lámina autosostenida de alta densidad de NHs sin orientación preferencial, con ~ 60 nm de diámetro medio y longitudes entre 2 y $6\ \mu\text{m}$. Se descubrió que en aquellas zonas donde no hay grafito no ocurre crecimiento de la laminilla, lo que evidencia que éstas crecen sobre el grafito compactado y luego se levantan del mismo por tensiones mecánicas a raíz de las contracciones térmicas que ocurren durante el enfriamiento.
- Aprovechando la enorme densidad de NHs de gran relación de aspecto sostenidos sobre un sustrato económico, conductor y biocompatible como lo es el grafito, estas láminas de NHs de ZnO/grafito originaron un nuevo método para el desarrollo de biosensores de glucosa. La metodología de fabricación, respuesta y rendimiento

de dichos biosensores dieron lugar a la publicación del artículo *Glucose biosensor based on functionalized ZnO nanowire/graphite films dispersed on a Pt electrode* en la revista *Nanotechnology*. Además, con el proyecto “Desarrollo de Sensores de Glucosa” en el cual participé como miembro del equipo, llegamos a **Finalistas del Concurso IB50K Innovaciones con base tecnológica**, organizado por el Instituto Balseiro en el año 2015.

- Se mejoraron los prototipos de biosensores de glucosa basados en NHs de ZnO aprovechando que el grafito puede servir no sólo como sostén de los NHs sino también como electrodo. Para ello se compactó el grafito en forma de pastillas cilíndricas las cuales, luego del proceso de crecimiento, quedaron completamente recubiertas de NHs, con longitudes de $\sim 1.2 \mu\text{m}$ y diámetros de $\sim 30 \text{ nm}$.
- Se utilizaron arreglos de fibras de carbón en configuración de “pincelito” como sustratos de crecimiento, obteniéndose NHs de $\sim 40 \text{ nm}$ de diámetro y $\sim 700 \text{ nm}$ de longitud medios alrededor de toda la circunferencia de las fibras más expuestas y de las fibras subyacentes (aumentando considerablemente la densidad por unidad de volumen de NHs crecidos respecto de los sustratos planos). Los NHs crecieron orientados respecto a la dirección radial en ángulos de alrededor $\pm 30^\circ$ y directamente sobre la superficie de carbono.
- Los NHs de ZnO crecidos sobre sustratos carbonosos se estudiaron por DRX, obteniéndose para la laminilla de NHs de ZnO un difractograma que concuerda bien con el de un estándar policristalino de ZnO, como consecuencia de que los NHs crecen orientados al azar sobre este sustrato. Por otro lado, el difractograma de los NHs de ZnO sobre el pincelito de fibras de carbono dio clara evidencia de orientación preferencial de los NHs, los cuales crecen en la dirección c de la estructura hexagonal wurtzita del ZnO. Esto está asociado al hecho de que los NHs en el pincelito se alinean preferentemente en las direcciones -30° y $+30^\circ$.
- Se estudiaron dos métodos distintos para la transferencia de NHs desde el sustrato de crecimiento hacia otros sustratos de interés. Primero se implementó y caracterizó un método de transferencia por goteo, a partir de una suspensión de alta densidad de NHs en alcohol isopropílico que se depositó sobre sustratos de Si, fijándose los NHs luego de la evaporación del solvente. Se obtuvieron resultados satisfactorios con alta densidad de NHs transferidos, pero sin control de la orientación de los mismos. Luego, se desarrolló un mecanismo de transferencia “en seco”, a partir de los pincelitos de NHs en fibras de carbono, que permitió la transferencia controlada y semi-orientada de NHs sobre sustratos de Si, hecho que significó un avance de gran importancia puesto que permitió disponer de un

sistema de NHs individuales con sus caras laterales expuestas para el ensayo de distintas técnicas de exploración superficial.

- Con espectroscopía XPS se estudió la composición química y las características principales de la región de la banda de valencia cercana al nivel de Fermi para NHs de ZnO sobre grafito compactado, sobre fibras de carbono y transferidos sobre Si, además de un cristal ZnO(0001) que se tomó como referencia. En las primeras dos muestras se determinó el VBM en ~ 3 eV, lo que permitió ubicar el CBM a $\sim 0.3 - 0.4$ eV por encima del nivel de Fermi, dando cuenta de la naturaleza del ZnO como semiconductor tipo-n.
- En los NHs transferidos sobre Si se midieron señales de fotoelectrones hasta menos de 1 eV del nivel de Fermi. Esto se atribuyó a la emisión de fotoelectrones desde el sustrato de Si que queda sin cubrir con nanohilos luego de la transferencia. Se simuló dicho espectro a partir de una combinación lineal de los espectros XPS de Si limpio y el cristal ZnO(0001), y se encontró que el mejor acuerdo corresponde a tan sólo un 5 % del área analizada cubierta con NHs, lo que está en razonable acuerdo con lo observado por SEM para los NHs transferidos.
- Se comparó la FL a temperatura ambiente de NHs de ZnO crecidos sobre grafito compactado (sobre el fondo del crisol y en pastillas), y en el pincelito de fibras de carbono, con la FL del cristal ZnO(0001) y de NHs convencionales crecidos sobre Si precatalizado con Au. En los NHs sobre sustratos carbonosos se midió una altísima intensidad de emisión ultravioleta, acompañada por una muy baja intensidad de emisión visible, en contraste con lo que ocurre con los NHs crecidos sobre Si, donde la emisión visible es considerablemente más importante que la emisión debida a la recombinación de borde. Se encontró que la emisión UV es casi 85 veces mayor que la emisión verde para la laminilla de NHs sobre grafito compactado en el fondo del crisol, lo que lleva a una relación de intensidades UV-verde 20 veces mejor que la medida para el cristal ZnO(0001) (donde se supone que los defectos e impurezas que conducen a la emisión verde son mínimos) y hasta $\sim 10^3$ veces (3 órdenes de magnitud) más grande que la obtenida para NHs de ZnO crecidos sobre Si por el método de transporte en fase vapor convencional. Este resultado es sumamente prometedor para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos basados en NHs de ZnO eficientes en el rango UV sin la necesidad de tratamiento posterior alguno sobre los mismos para mejorar su emisión en el UV.
- Se estudió la dependencia de la FL de los NHs sobre grafito compactado en el fondo del crisol, con la potencia de excitación del láser, comparando con los resultados obtenidos en NHs crecidos sobre Si y en el cristal ZnO(0001). Se encontró

que a medida que la potencia de excitación se reduce a cero, los picos de emisión disminuyen su intensidad de forma no-lineal y para menores potencias de excitación la emisión debida a estados de defecto es más intensa que la emisión excitónica, evidenciando que los distintos mecanismos de emisión se ven afectados de forma diferente por la variación de la potencia de excitación. Esto es resultado de una dependencia de la intensidad de la FL con la potencia del láser aproximadamente lineal para la emisión visible y súper-lineal para la emisión de borde de banda, como ya ha sido observado en estudios previos.

- Contrario a lo esperado, se midió que la evolución de la intensidad de la FL en el UV para los NHs de ZnO sobre grafito compactado con la potencia del láser sigue el mismo comportamiento que para las otras muestras estudiadas, lo que indicaría un mecanismo de generación de la luminiscencia UV similar para las diferentes muestras, a pesar de la gran diferencia de intensidades. Sin embargo, se observó que la posición del pico de FL en el UV se corre hacia el rojo en el caso de los NHs sobre grafito compactado, efecto que no se observa en ninguna de las otras muestras estudiadas. Al comparar la forma de los picos de emisión se encontró que, mientras los picos de emisión UV se superponen sin diferencias apreciables en la forma, el pico de emisión verde de los NHs de ZnO sobre grafito compactado presenta marcadas diferencias, lo que condujo a pensar en la existencia de mecanismos de emisión verde que se hayan suprimidos en los NHs crecidos sobre grafito compactado, debido a las diferencias durante el proceso de crecimiento descrito. Se propone que los NHs crecidos sobre grafito compactado dentro del crisol poseen una densidad de defectos mucho menor que las otras muestras, tanto de centros luminiscentes como centros de recombinación no radiativos, dando origen a la alta emisión en el UV.
- Se simuló la dinámica de los gases transportadores y la trayectoria de los átomos de Zn dentro del horno tubular variando la orientación del crisol portasustratos y la posición del sustrato durante el crecimiento de los nanohilos por transporte de vapor. Se encontró que las partículas de Zn viajan hasta 10 veces más lento sobre el sustrato de crecimiento cuando el crisol se encuentra con su abertura hacia arriba (como la utilizada para crecer NHs sobre grafito compactado), respecto de la posición hacia abajo (utilizada para crecer NHs sobre pastillas de grafito). De esta manera, los átomos de Zn que contribuyen al crecimiento de los NHs en la primera configuración llegan con menor velocidad y se acomodan en sus correspondientes posiciones en la red cristalina de forma ordenada, dando lugar a NHs con una densidad superficial de defectos mucho más baja que la obtenida para la segunda configuración. Por lo tanto, se reduce la densidad de defectos superficiales que actúan como centros luminiscentes en el visible, así

como aquellos que actúan como centros de recombinación no radiativa. Como resultado combinado de esto, la emisión en el visible se reduce y la intensidad de emisión UV debida a recombinaciones excitónicas aumenta considerablemente.

- Para poner a prueba los resultados de las simulaciones, se crecieron NHs de ZnO sobre Si por el método convencional, primero colocando los sustratos de Si sobre el fondo del crisol y luego sobre el crisol dado vuelta como usualmente se coloca este tipo de sustrato. Luego del crecimiento se midieron los espectros de FL y, confirmando la hipótesis elaborada a la luz de los resultados de las simulaciones, simplemente al cambiar la orientación del crisol porta-sustratos, se obtienen cambios significativos en la FL de los NHs. En la primer configuración, la emisión UV es más intensa que la visible, con una relación UV-verde de ~ 30 mientras que en la segunda configuración se mantiene en ~ 0.06 . Este resultado es sumamente importante puesto que hasta este momento todas las muestras de NHs en el laboratorio se habían crecido con la segunda configuración. A partir de esta Tesis, la primer configuración pasó a ser la forma estándar para el crecimiento de NHs de ZnO de alta emisión UV en el horno tubular del laboratorio.
- Con microscopía C-AFM se analizó la topografía y el perfil tridimensional de NHs de ZnO transferidos sobre Si y NHs de ZnO crecidos por síntesis hidrotérmica a baja temperatura sobre sustratos de Si. De esta forma fue posible acceder a información proveniente de las caras laterales ($10\bar{1}0$) y puntas (0001) de los NHs por separado, de gran interés debido a las marcadas diferencias entre las propiedades de las distintas caras cristalográficas del ZnO. Con esta técnica no sólo fue posible estudiar conjuntos de nanohilos agrupados sino también analizar nanohilos individuales. Los perfiles de altura en los NHs transferidos presentan un escalón abrupto en la posición de los mismos, con una altura promedio entre 40 y 80 nm (que coincide con el diámetro de los NHs de ZnO transferidos), mientras que en los NHs verticales se obtiene un perfil en pendiente debido a que la punta del AFM “roza” con el lateral del nanohilo mientras sube generando un perfil topográfico en pendiente que puede ser erróneamente interpretado si no se tienen en cuenta este tipo de artefactos. Utilizando un tipo especial de punta cónica súper fina y el modo de operación de alta resolución QNM se midió el perfil topográfico de estos NHs, eliminándose los artefactos de interacción punta-muestra y siendo ahora posible resolver la geometría hexagonal de la superficie.
- Además de la topografía, se midieron con C-AFM mapas bidimensionales de corriente eléctrica para los NHs recostados y para los NHs verticales respecto del plano del sustrato. Independientemente del voltaje de polarización utilizado la señal proviene predominantemente de los bordes de los NHs, que son las zonas

de mayor gradiente de altura. Esto se entendió a partir del aumento del área de contacto entre la punta del AFM y los NHs mientras ésta sube por los laterales.

- Se caracterizó el comportamiento I-V en NHs individuales horizontales y verticales. En los NHs horizontales (cara (10 $\bar{1}$ 0) del ZnO) se obtuvieron curvas tipo diodo con un voltaje de umbral ~ -0.2 V. Los mismos resultados se obtuvieron en las curvas I-V sobre la cara (0001) de los NHs verticales, pero con un voltaje umbral entre -1 V y -3 V. Se calcularon las densidades de corriente J y los valores $\ln J$ para algunas curva I-V representativas de cada muestra, observándose un rango de comportamiento lineal al graficar $\ln J$ vs V . Se realizó el análisis de las características I-V en términos de la formación de una barrera Schottky entre la punta del AFM y las superficies de los NHs. Se calcularon las corriente de saturación, las correspondientes alturas de la barrera Schottky y los factores de idealidad para las caras lateral y superior de los NHs de ZnO obteniéndose resultados que están en aceptable acuerdo con los reportados en la bibliografía.
- Se utilizó la espectroscopía XPS para estudiar el SBB en la superficie limpia ZnO(0001) en condiciones de ultra alto vacío, y los cambios que se producen durante la adsorción de especies electropositivas (Sn y Mg) y electronegativas (Se y TCNQ). Se registraron los cambios durante las adsorciones de todos los niveles internos accesibles en el experimento, así como también los niveles de la banda de valencia. Esto permitió determinar que el doblado de las bandas afectó de la misma manera a los niveles localizados y extendidos, así como a los niveles internos de los átomos de O y Zn. Se encontró que la adsorción de especies electronegativas, que cargan la superficie negativamente con respecto al volumen, produce siempre SBB hacia arriba, y la de las especies electropositivas, que cargan la superficie positivamente, produce siempre SBB hacia abajo. Con respecto a la magnitud del doblado, en este trabajo se encontró que, mientras los SBB hacia abajo siempre estuvieron cerca del límite dado por las distancias (en el volumen) del VBM y el CBM al nivel de Fermi, los SBB hacia arriba fueron siempre mucho más pequeños. La dificultad para producir doblado de banda hacia arriba más grandes se explicó en términos del llenado incompleto del nivel aceptor del adsorbato, que actúa como un regulador que fija el SBB en un cierto valor.
- Aunque se utilizaron tasas de adsorción muy bajas, para ningún adsorbato fue posible observar el desarrollo gradual del doblado de banda; esto significa que la banda doblada se forma con una densidad muy pequeña de adsorbatos, y satura muy rápidamente. Además, dentro de la resolución del experimento, las formas de línea no cambian con la adsorción; el único cambio que se observa es el

desplazamiento rígido de los picos de fotoemisión. Esta es la evidencia más sólida de que los corrimientos se deben al doblado de bandas. Los cambios debidos a la formación de nuevos enlaces químicos, que afectarían de manera diferente los niveles internos del Zn y del O, no se observan para estos recubrimientos tan bajos.

- Se analizaron los SBBs en otros dos casos de interés: cuando la superficie de ZnO(0001) está expuesta a condiciones atmosféricas y cuando se ve alterada por el bombardeo con iones Ar^+ . En ambos casos las modificaciones de la superficie produjeron un SBB hacia abajo. El desplazamiento descendente en el caso del bombardeo con Ar^+ se atribuyó al *sputtering* preferencial de los átomos de O (por ser más livianos que los átomos de Zn); esto produce una ligera metalización de la región superficial (por enriquecimiento con Zn) y, por lo tanto, condiciones similares a las obtenidas al adsorber Sn o Mg. El caso de la modificación por exposición a condiciones atmosféricas se puede explicar teniendo en cuenta la baja reactividad de la superficie ZnO(0001) (terminada en Zn) con los adsorbatos más electronegativos (O_2 y OH) y el efecto dominante de contaminación asociada al C. Que los únicos cambios detectados después de la exposición hayan sido un ligero aumento del hombro a altas energías de ligadura en el espectro del O1s, y la aparición de un pico de C1s, parece corroborar esto.

Por todo esto, se considera que los objetivos planteados en el Plan de Trabajo de la Tesis Doctoral “Estudios de Superficies de Nanoestructuras Semiconductoras” han sido cumplidos.

7.1. Proyecciones

De los resultados obtenidos en este trabajo de tesis se desprenden algunas preguntas y cuestiones que serían tema de investigaciones futuras. Entre ellas, podemos mencionar:

- Si bien se verificó que la orientación del crisol porta-muestras influye significativamente en el flujo de vapor de Zn y a través del mismo en la calidad óptica y electrónica de los NHs obtenidos, llegándose a observar una mejora de hasta 30 veces en la relación de intensidades de emisión UV-verde simplemente ubicando los sustratos sobre la base del crisol, está claro que este efecto no es suficiente para explicar la altísima intensidad de emisión UV obtenida en NHs de ZnO crecidos sobre grafito compactado. Esto, sumado al corrimiento al rojo del pico de emisión UV que se observa al aumentar la potencia del láser durante los experimentos de FL, evidencian la necesidad de llevar a cabo estudios de FL a bajas

temperaturas (para eliminar la recombinación no radiativa mediada por fonones y permitir ver más claramente las contribuciones individuales al pico en el UV) o resueltas en el tiempo (para estudiar los tiempos de vida excitónicos y de procesos de recombinación).

- Los mapas bidimensionales de corriente eléctrica medidos por C-AFM muestran un aumento en la intensidad de la señal de corriente proveniente de los laterales de los NHs, fuertemente afectada por el aumento del área de contacto entre la punta del microscopio y la nanoestructura, por lo que a futuro debería realizarse un análisis detallado de la fuerza de contacto, posibles efectos de piezoelectricidad en los NHs y su relación con el voltaje de polarización necesario para obtener mapas de corriente libres de artefactos.
- El estudio del doblado de bandas en la superficie del cristal ZnO(0001) ante la adsorción de especies electropositivas y electronegativas, y por la modificación de la superficie por sputtering de Ar^+ y exposición a condiciones ambientales, es el puntapié inicial para la comprensión de la estructura de bandas en la superficie de los NHs. Puesto que los NHs exhiben preferentemente las caras superficiales correspondientes a $(10\bar{1}0)$, sería necesario complementar estos estudios con mediciones sobre un cristal ZnO con una superficie orientada en esa dirección.
- Los nanohilos de ZnO con emisión súper eficiente en el UV desarrollados en esta tesis deberían ser testeados en dispositivos ópticos y optoelectrónicos, como por ejemplo LEDs. Para esto, es necesario trabajar en el diseño de un portasustrato que permita mantener las condiciones de crecimiento que favorecen el crecimiento de estos NHs, pero buscando una deposición más ordenada que permita diseñar dispositivos de NHs alineados.
- Es necesario mejorar la técnica de transferencia por impresión en seco desarrollada en esta Tesis, y buscar aplicarla en sustratos de grafito compactado (sobre el cual crecen los NHs de mejores propiedades ópticas). Esta técnica podría ser usada para la fabricación de dispositivos construidos mediante litografía electrónica en NHs únicos de alta eficiencia de emisión.

The background of the slide features a microscopic image of various bacteria, including rod-shaped and spherical forms, some with flagella. This image is overlaid with a complex geometric pattern of overlapping triangles in shades of gray and blue, creating a modern, abstract design. A semi-transparent blue horizontal bar is positioned across the middle of the slide, containing the title text.

Apéndices

Apéndice A

Ajuste de picos de fotoemisión por XPS

A.1. Formas de línea en un espectro de XPS

Diversas formas de línea suelen ser utilizadas en XPS para reproducir un espectro. Cabe recordar que este último es característico de cada átomo y contiene información sobre su estado químico y estructura electrónica. Dado que la técnica de XPS es considerada una técnica de análisis cuantitativa, es crucial reproducir el espectro correctamente para realizar estudios cuantitativos de un elemento en particular. En general, para espectros que no presentan asimetría, se utilizan formas de línea tipo Voigt. Esta función es la convolución entre una función Gaussiana y una función Lorentziana. Es importante notar que el proceso de fotoemisión como tal produce un ensanchamiento en la forma del pico de XPS. Este ensanchamiento está asociado con el tiempo de relajación del sistema, es decir, con el tiempo de vida del sistema electrón-hueco. La teoría predice que este fenómeno intrínseco puede ser tomado en cuenta si se considera que se produce un ensanchamiento en la forma del pico de tipo Lorentziano. Por otro lado, la parte instrumental también produce un ensanchamiento en la forma del pico de tipo Gaussiano. Entre los factores instrumentales que contribuyen al ensanchamiento del pico son el ancho medio intrínseco de la línea en la fuente de rayos X, la energía de los fotoelectrones a través del analizador (también llamada *pass energy*, y la apertura del analizador.

Para elementos con carácter metálico, donde el nivel de ocupación electrónica está cerca del nivel de Fermi, la forma del espectro tiene un carácter asimétrico. Para explicar este fenómeno se han propuesto diferentes hipótesis:

- La función de respuesta del analizador de electrones puede tener un carácter asimétrico.

- La forma de línea de los rayos X para una fuente no monocromática, la cual se piensa tiene carácter asimétrico.
- El ensanchamiento intrínseco por el tiempo de vida del sistema electrón-hueco (este fenómeno se considera que es de carácter de tipo Lorentziano)
- El ensanchamiento debido a fonones.
- La carga superficial de la muestra

En el año 1970, [325] Doniach y Sunjic sugirieron que los fotoelectrones al salir de un nivel profundo sufren apantallamiento por la nube electrónica de la banda de conducción. A partir de una base teórica que implica la teoría de muchos cuerpos, dedujeron una forma de línea analítica para picos metálicos:

$$I(E) = \frac{1}{[(E - E_0) + \gamma^2]^{\frac{1-\alpha}{2}}} \quad (\text{A.1})$$

donde $I(E)$ representa la señal de fotoemisión a una energía E , E_0 es el centro del pico, γ es el ancho medio Lorentziano asociado al tiempo de relajación del sistema electrón-hueco, y α es el factor de asimetría. La *no integrabilidad* de la Ecuación A.1 es heredada a partir de la sección transversal de los fotoelectrones en la banda de valencia:

$$\frac{d\sigma}{dE} \sim \frac{1}{(E - E_0)^{1-\alpha}} \quad (\text{A.2})$$

La Ecuación A.2 no es integrable para ningún valor de α entre 0 y 1. Aunque la forma de línea propuesta por Doniach y Sunjic tiene toda una base física, la no integrabilidad de la función representa un problema fundamental ya que para análisis cuantitativos no es válida esta expresión. A pesar de que esto representa un problema bien conocido, no ha habido otra forma de línea con fundamentos teóricos que explique el origen de la asimetría en picos metálicos de XPS.

Además de estas consideraciones instrumentales, la forma de un pico también está influenciada por la elección del algoritmo para el fondo, utilizado para eliminar los llamados “electrones extrínsecos” de los datos. En este sentido existe un consenso en la comunidad científica en realizar los ajustes considerando un fondo de Shirley [326], puesto que así se reduce considerablemente el índice de asimetría del ajuste.

Finalmente, en la práctica es necesario usar valores de corte para poder obtener valores finitos para las áreas de los picos. En este trabajo de tesis se utilizó la función `dsgnmEas` [327], que consiste en múltiples funciones de Doniach-Sunjic con la misma forma de línea y con fondo lineal, integradas computacionalmente con la Regla de Simpson [328], donde las energías de ligadura de las distintas componentes de un pico están referidas a la primer componente del ajuste. A la `dsgnmEas` se le agregó el ajuste

de fondos tipo Shirley a través de la función `DS_sat_Shirley`. Todo esto se realizó en el software de procesamiento de datos *Igor Pro 6.37*. A continuación se detallan las funciones utilizadas para los ajustes de los distintos tipo de picos de XPS, teniendo en cuenta el desdoblamiento producto del acoplamiento spin-orbita.

```
// Función Singlete 1s //
```

```
Function Singlet_1s(w,x)
Wave w
Variable x
Return DS_sat_Shirley("dsgnmEas","SR",w,x)
End
```

```
// Función Doblete 2p //
```

```
Function Doublet_2p(w,x)
Wave w
Variable x
Variable DE_so=3.13 // Enter here the spin-orbit splitting
Duplicate/0 w w_nb
w_nb[1]=0
w_nb[2]=0
Return DS_sat_Shirley("dsgnmEas","SR",w,x) +
0.5*DS_sat_Shirley("dsgnmEas","SR",w_nb,x+DE_so)
End
```

```
// Función Doblete 3d //
```

```
Function Doublet_3d(w,x)
Wave w
Variable x
Variable DE_so=1.79 // Enter here the spin-orbit splitting
Duplicate/0 w w_nb
w_nb[1]=0
w_nb[2]=0
Return DS_sat_Shirley("dsgnmEas","SR",w,x) +
0.66667*DS_sat_Shirley("dsgnmEas","SR",w_nb,x+DE_so)
End
```

```
// Función Doblete 4f //

Function Doublet_4f(w,x)
Wave w
Variable x
Variable DE_so=3.67 // Enter here the spin-orbit splitting
Duplicate/0 w w_nb
//w_nb[0]=0
//w_nb[1]=0
//Return dsgnmEas(w,x)+0.75*dsgnmEas(w_nb,x+DE_so)
w_nb[1]=0
w_nb[2]=0
Return DS_sat_Shirley("dsgnmEas","SR",w,x) +
0.75*DS_sat_Shirley("dsgnmEas","SR",w_nb,x+DE_so)
End
```

A.2. Ajuste del Nivel de Fermi y VBM

La posición del Nivel de Fermi se determinó utilizando una función programada para tal fin, que calcula la convolución de una densidad de estados lineal multiplicada por la función de distribución de Fermi-Dirac, con una función gaussiana. A continuación los detalles de la misma:

--- Función FermiEdge ---

```
Function FermiEdge(w,x)
Wave w
Variable x

// Parameters
// w[0]: background (noise) after the Fermi edge
// w[1]: constant term of DOS
// w[2]: slope of DOS
// w[3]: temperature (in Kelvin degrees)
// w[4]: gaussian width (defined as in the dsgn functions)
// w[5]: position of the Fermi edge

w[3]=abs(w[3])
w[4]=abs(w[4])
```

```

Variable kBT=0.025852/300*w[3] // Boltzmann constant times temperature
if (w[4]==0)
Return w[0]+(w[1]+w[2]*(x-w[5]))/(exp((x-w[5])/kBT)+1)
else
Variable step,range,Npoints,A=0,jj=0,x_jj
step=w[4]/20
// the step for the integral is defined as a fraction of the gaussian width
range=w[4]*10
// the range of the integral is defined as a multiple of the gaussian width
Npoints=2*range/step
// number of points needed to cover the range (x-range,x+range)
do
x_jj=x-range+jj*step
A+=(w[1]+w[2]*(x_jj-w[5]))/(exp((x_jj-w[5])/kBT)+1)
*exp(-4*ln(2)*(x_jj-x)^2/w[4]^2)
//DOS*FD*gaussian (without prefactors)
jj+=1
while (jj<Npoints+1)
Return A*(2*sqrt(ln(2))/sqrt(Pi)/w[4])*step+w[0]
// the prefactors of the gaussian function are incorporated
endif

End

```

Finalmente, la posición del máximo de la Banda de Valencia o VBM se determinó ajustando el comienzo del espectro de la Banda de Valencia con una función que calcula la convolución de una densidad de estados parabólica (para un semiconductor) multiplicada con la función de distribución de Fermi-Dirac, con una función gaussiana. A continuación los detalles de la misma:

--- Función VBM ---

```

Function parabolic_DOS(w,x)
Wave w
Variable x
// w[0]: DOS intensity at the center of the parabola
// w[1]: DOS half width at the base line
// w[2]: VBM (where the parabola cuts the horizontal axis)
Variable x_c=w[2]-w[1]

```

```

if (abs(x-x_c)<w[1])
Return w[0]*(1-((x-x_c)/w[1])^2)
else
Return 0
endif
End

```

```
Function VBM(w,x)
```

```
Wave w
```

```
Variable x
```

```
// Parameters
```

```
// w[0]: background (noise) after the VBM
```

```
// w[1]: DOS intensity at the center of the parabola
```

```
// w[2]: DOS half width at the base line
```

```
// w[3]: VBM (where the parabola cuts the horizontal axis)
```

```
// w[4]: temperature (in Kelvin degrees)
```

```
// w[5]: gaussian width (defined as in the dsgn functions)
```

```
// w[6]: position of the Fermi edge
```

```
Duplicate/0/R=[1,3] w w_DOS
```

```
w[4]=abs(w[4])
```

```
w[5]=abs(w[5])
```

```
Variable kBT=0.025852/300*w[4] // Boltzmann constant times temperature
```

```
if (w[5]==0)
```

```
Return w[0]+parabolic_DOS(w_DOS,x)/(exp((x-w[6])/kBT)+1)
```

```
else
```

```
Variable step,range,Npoints,A=0,jj=0,x_jj
```

```
step=w[5]/20
```

```
// the step for the integral is defined as a fraction of the gaussian width
```

```
range=w[5]*10
```

```
// the range of the integral is defined as a multiple of the gaussian width
```

```
Npoints=2*range/step
```

```
// number of points needed to cover the range (x-range,x+range)
```

```
do
```

```
x_jj=x-range+jj*step
```

```
A+=parabolic_DOS(w_DOS,x_jj)/(exp((x_jj-w[6])/kBT)+1)*exp(-4*ln(2)
```

```
*(x_jj-x)^2/w[5]^2)
```

```
//DOS*FD*gaussian (without prefactors)
```



```
jj+=1
while (jj<Npoints+1)
Return A*(2*sqrt(ln(2))/sqrt(Pi)/w[5])*step+w[0]
// the prefactors of the gaussian function are incorporated
endif

End
```

Aclaración: en el caso del semiconductor hay que tener cuidado que el 3er parámetro sea algo razonable; si el ajuste lo pone muy grande hay que fijarlo entre 3-8eV. Además, al *background noise* es mejor fijarlo a partir del promedio del espectro en la cola de *background*.

Apéndice B

Características de las puntas y *cantilevers* utilizadas en las mediciones C-AFM

B.1. Puntas DDESP-FM

Las puntas de diamante DDESP-FM tienen un revestimiento de diamante eléctricamente conductor sobre el costado de la punta. Este recubrimiento es extremadamente resistente debido a la dureza propia de la punta. Las aplicaciones típicas de esta sonda incluyen la microscopía SSRM, SCM y AFM de túnel/conductivo.

También es posible conseguir puntas de diamante sólido de forma piramidal para escaneos de ultra alta resolución.

B.1.1. Especificaciones de la punta

El recubrimiento de Diamante Dopado se usa para endurecer la punta en aplicaciones que requieren tanto una mayor resistencia al desgaste como una punta conductora. La desventaja por el aumento de la vida útil es que el recubrimiento también aumenta el diámetro de la punta. Si no se necesita un recubrimiento conductor, las sondas recubiertas con DLC brindan una alternativa rentable.

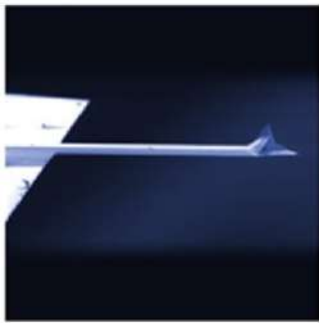
B.1.2. Especificaciones del *cantilever*

El revestimiento reflectante de aluminio en la parte posterior del *cantilever* aumenta la señal del láser hasta 2.5 veces. Para imágenes generales, normalmente no es necesario tener un revestimiento reflectante. Éstos se recomiendan para *cantilevers* delgados y/o muestras altamente reflectantes.



Geometry:	Standard (Steep)
Tip Height (h):	10 - 15 μm
Front Angle (FA):	$25 \pm 2.5^\circ$
Back Angle (BA):	$15 \pm 2.5^\circ$
Side Angle (SA):	$22.5 \pm 2.5^\circ$
Tip Radius (Nom):	150 nm
Tip Radius (Max):	200 nm
Tip SetBack (TSB)(Nom):	15 μm
Tip Set Back (TSB)(RNG):	5 - 25 μm
Tip Coating:	Conductive Diamond

Figura B.1: Esquema y características de la punta DDESP utilizada en los experimentos C-AFM.



Material:	0.01-0.02 Ωcm Antimony (n) doped Si
Geometry:	Rectangular
Cantilevers Number:	1
Cantilever Thickness (Nom):	3 μm
Cantilever Thickness (RNG):	2.5 μm - 3.5 μm
Front Side Coating:	Conductive Diamond
Back Side Coating:	Reflective Aluminum
Top Layer Front:	100 nm of Doped Diamond
Top Layer Back:	40 \pm 10 nm of Al

Figura B.2: Esquema y características del *cantilever* de la punta DDESP utilizada en los experimentos C-AFM.

B.2. Puntas HA_FM/pt

Puntas de alta precisión recubiertas en platino para asegurar una buena conductividad.

B.3. Puntas Aspire CT300

La geometría de una punta de AFM juega un papel importante cuando se crean imágenes de superficies. El uso de una punta cónica uniforme garantiza que está adquiriendo imágenes verdaderamente simétricas. Una forma cónica es especialmente beneficiosa cuando se toman imágenes de membranas (orificios) y estructuras tipo pilares, o estructuras aleatorias con rugosidad en la superficie. Las sondas de AFM con forma cónica Aspire están fabricadas con silicona monocristalina de alta calidad y altamente dopada, son robustas y ofrecen larga vida de mapeo.

El modelo Aspire CT300 está diseñado para aplicaciones de modo de toma general y presenta un radio de punta típico de 8 nm. Además poseen un revestimiento “reflex” de aluminio en el lado del detector del *cantilever* para mejorar la reflexión del láser.

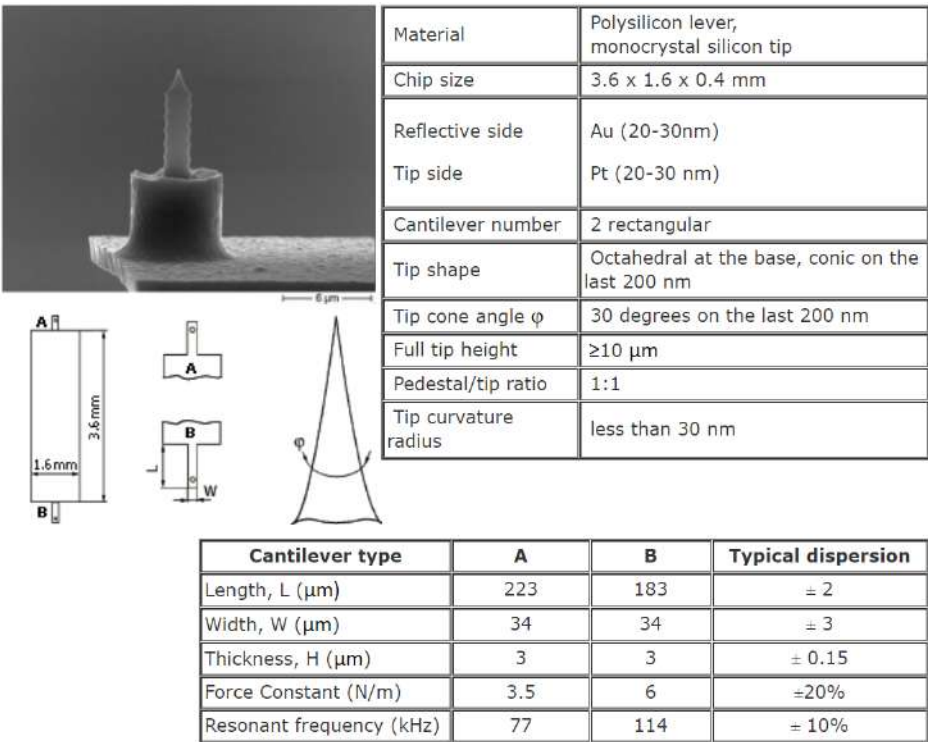


Figura B.3: Esquema y características de la punta y *cantilever* HA_FM utilizada en los experimentos C-AFM.

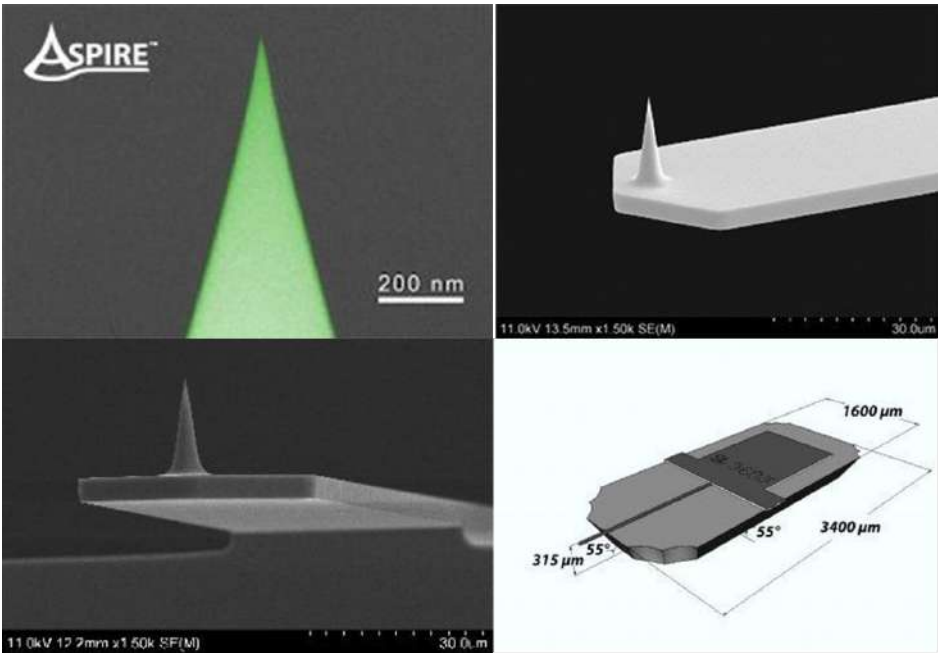


Figura B.4: Esquema de la punta y *cantilever* QNM utilizada para tomar imágenes de topografía de alta resolución.

Technical Data	Typical Value	Range
Force Constant	40 N/m	20 - 95 N/m
Resonance Frequency	300 kHz	208 - 392 kHz
Length	125 μm	115 - 135 μm
Width	42 μm	40 - 45 μm
Thickness	3.5 μm	2.5 - 4.5 μm
Shape / Cross-section	Rectangular / Rectangular	
Number of Cantilevers	1 per chip	
Tip Offset	$\sim 10 \mu\text{m}$	
Tip Style	Conical	
Tip Aspect Ratio	1.5:1	
Tip Cone Angle	30 degrees	
Tip Height	15 μm	12.5 - 17.5 μm
Tip Radius	$\sim 8 \text{ nm}$	$< 10 \text{ nm}$
Material	Single Crystal Silicon, n-type, highly doped	
Chip Size (industry standard)	3400 μm (L) x 1600 μm (W) x 315 μm (T)	
Alignment Grooves	Yes	
Coating (optional)*	Aluminum reflex (on non-tip side)	

Figura B.5: Características de la punta y *cantilever* QNM utilizada para tomar imágenes de topografía de alta resolución.

Apéndice C

Diseño, construcción y caracterización del dosificador *in situ* de Mg

La dosificación *in situ* de magnesio Mg metálico sobre las muestras de ZnO se llevó a cabo utilizando un dosificador diseñado y construido para tal fin, cuyo esquema se presenta en la Figura C.1.

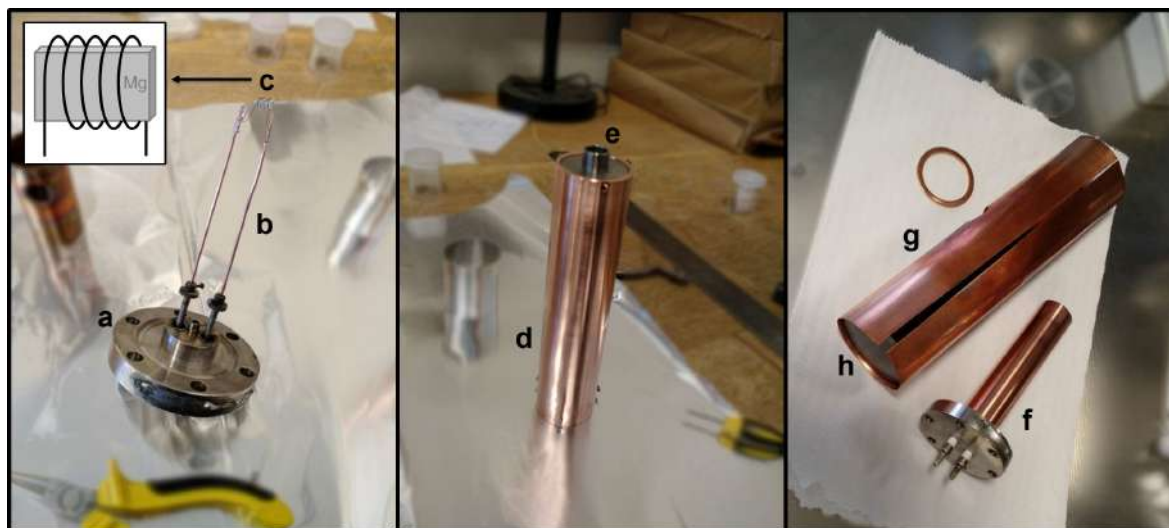


Figura C.1: Esquema del dosificador *in situ* de Mg. a) Brida para conectar el dosificador dentro de la cámara de preparación de muestras. b) Alambres de cobre que conectan el filamento de molibdeno con los bornes de alimentación. c) Barra de Mg enrollada por un filamento de molibdeno. d) Cilindro de cobre para protección del dosificador. e) Apertura de dosificación. f) Dosificador ensamblado. g) Pantalla cilíndrica protectora para minimizar la contaminación de la cámara de preparación de muestras. h) Ventana de vidrio.

Sobre los bornes de alimentación de una brida para ultra alto vacío de 2.75 pulgadas de diámetro (a) se sujetaron dos alambres de cobre de 9 cm de largo y 0.2 cm de diámetro, entre cuyos extremos se soldó un filamento de molibdeno. Dentro del filamento se colocó una barra de Mg de $\sim 1 \times 0.5 \times 0.1$ cm (c) y se protegió con un cilindro de

cobre de 12 cm de largo y 2.8 cm de diámetro (d) con un orificio de salida de ~ 1 cm de diámetro (e). Para proteger el interior de la cámara de introducción y preparación de muestras en la cuál se llevaron a cabo los ciclos de dosado, se recubrió el dosificador (f) con una pantalla cilíndrica de cobre (h) en cuyo extremo se colocó una ventana de vidrio (i).

Para encontrar las condiciones de operación del dosificador en las condiciones de alto vacío ($p < 10^{-8}$ Torr de la cámara de preparación de muestras se realizaron pruebas de dosado aumentando paulatinamente la corriente de alimentación por el filamento. Se encontró que con una corriente $I_D = 3.3$ A se obtiene un dosado continuo de Mg.

Una vez encontrada la condición óptima de operación del dosificador, se caracterizó la tasa de crecimiento de Mg sobre un cristal de ZnO(0001) siguiendo la evolución de los picos Zn2p, O1s y Mg1s al dosar durante intervalos controlados de tiempo. Teniendo en cuenta lo explicado en el Capítulo 2.3.1, si la intensidad de un pico XPS en la superficie limpia es $I(0)$, cuando se dosifica un espesor t de material sobre la misma, la intensidad se atenúa como

$$I(t) = I(0) \exp\left(\frac{-t}{\lambda}\right) \quad (\text{C.1})$$

donde λ es el camino libre medio inelástico (también llamado IMFP por la sigla en inglés *Inelastic Mean Free Path*) de los fotoelectrones en la capa de adsorbato que tienen que atravesar. De esta forma, si se conoce el valor de λ y se mide la atenuación de algún pico de fotoemisión característico de la superficie sobre la cual se dosifica, es posible deducir el espesor depositado según

$$t = -\lambda \ln\left(\frac{I(t)}{I(0)}\right) \quad (\text{C.2})$$

Para determinar el valor de λ se calculó la curva $\log(\lambda)$ vs $\log(E)$ para una capa de Mg utilizando el programa *imfpwin* desarrollado por Cedric Powell en el NIST [322], que se muestra en la Figura C.2 intersectada por la recta vertical correspondiente a la energía cinética de los fotoelectrones provenientes del nivel Zn2p ($KE = 465.1$ eV). A partir de allí se determinó que el camino libre medio inelástico de los fotoelectrones del Zn2p que deben atravesar la capa de Mg es $\lambda \simeq 16.75$ Å.

En la Figura C.3 se presenta la evolución de los picos Mg1s, Zn2p y O1s medidos sobre el cristal ZnO(0001) para distintos tiempos de dosado de Mg, desde la condición de superficie limpia (0 min de dosis) hasta 7 min de dosis. Como es esperable, mientras la intensidad del Zn2p y el O1s decae al aumentar el tiempo de dosis, la intensidad del Mg1s aumenta (el corrimiento hacia mayores energías de ligadura del Zn2p y O1s se discutió en el Capítulo 6. La intensidad del O1s cae más lentamente por que los fotoelectrones del O1s tienen una energía cinética mayor que los del Zn2p (956 eV vs 465 eV), y por lo tanto sufren menor atenuación al atravesar la capa de Mg. En el

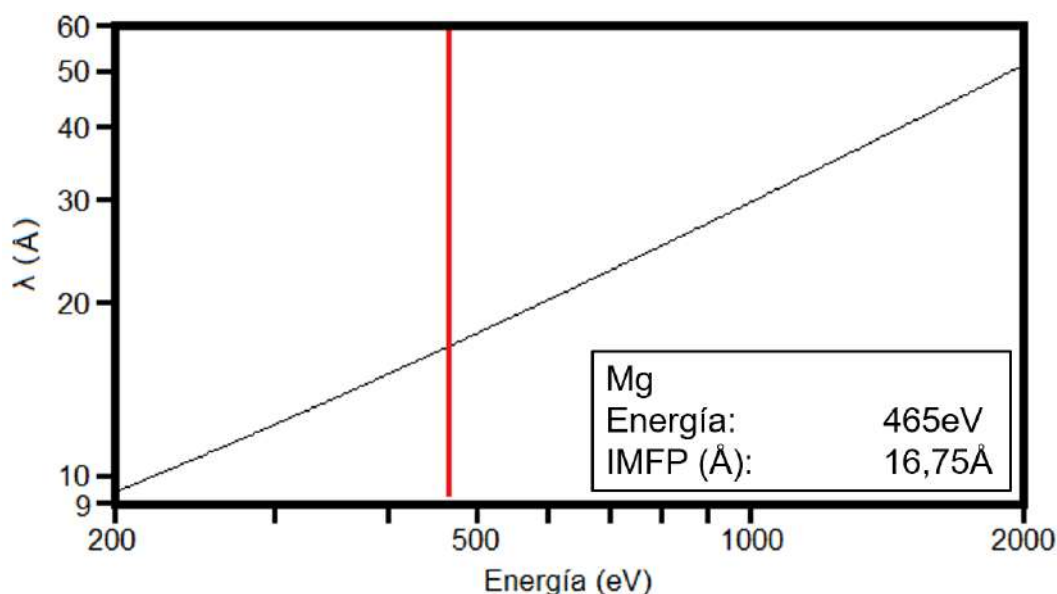


Figura C.2: Camino libre medio inelástico para fotoelectrones provenientes del Zn2p ($KE = 465.1$ eV y que atraviesan una capa de Mg calculado con el software *imfpwin* del National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD [322].

panel inferior de la Figura C.3 se grafica la Intensidad de los picos (Zn2p en rojo, O1s en verde y Mg1s en negro), calculada como se describe en el Apéndice A, junto con el valor del espesor de Mg calculado con la Ecuación C.2 (línea azul) en función del tiempo de dosado con Mg.

Finalmente se concluyó que, en un tiempo acumulado de 7 minutos, el dosificador de Mg diseñado y construido en el marco de este trabajo de tesis depositó un espesor aproximado de 8 Å de Mg, con una tasa casi continua de 1.14 Å/min . Este espesor conlleva por supuesto la incerteza con que se determina el valor de λ , que suele ser alta, pero además hay que tener en cuenta que el modelo es muy simplificado (considera un medio continuo con una superficie perfectamente plana, o sea que no tiene en cuenta efectos de difracción que pueden ser importantes, y tampoco considera irregularidades como la rugosidad, que siempre están presentes).

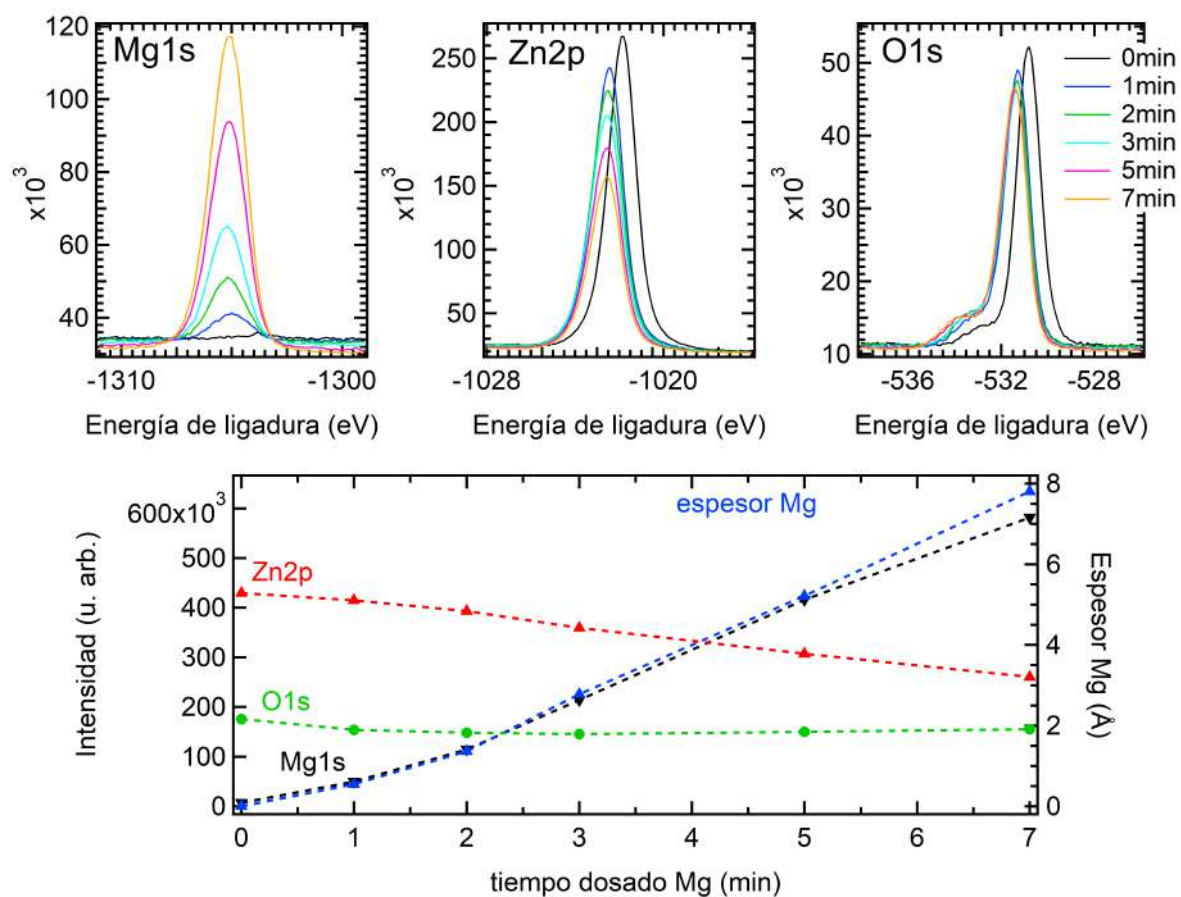


Figura C.3: Intensidad de los picos Zn2p en rojo, O1s en verde y Mg1s en negro, junto con el valor del espesor de Mg (línea azul) en función del tiempo de dosado con Mg.



Referencias Bibliográficas

Referencias Bibliográficas

- [1] Lyshevski, S. E., Iafrate, G. J., Brenner, D., & Goddard III, W. A. (2007). *There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics*. In Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology, Second Edition (pp. 27-36). CRC Press. [2](#)
- [2] Riordan, M., & Hoddeson, L. (1998). *Crystal fire: the invention of the transistor and the birth of the information age*, ser. Sloan Technology Series. [3](#)
- [3] Jagadish, C., & Pearton, S. J. (Eds.). (2011). *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*. Elsevier. [3](#), [4](#), [8](#), [9](#), [14](#)
- [4] Blakemore, J. S. (1982). *Semiconducting and other major properties of gallium arsenide*. Journal of Applied Physics, 53(10), R123-R181. [3](#)
- [5] Janotti, A., & Van de Walle, C. G. (2009). *Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor*. Reports on Progress in Physics, 72(12), 126501. [3](#)
- [6] Willander, M., Nur, O., Zhao, Q. X., Yang, L. L., Lorenz, M., Cao, B. Q., ... & Bakin, A. (2009). *Zinc oxide nanorod based photonic devices: recent progress in growth, light emitting diodes and lasers*. Nanotechnology, 20(33), 332001. [14](#)
- [7] Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., ... & Morkoç, H. (2005). *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. Journal of Applied Physics, 98(4), 11. [4](#), [5](#), [9](#), [13](#), [14](#)
- [8] Wang, Z. L. (2004). *Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications*. Journal of Physics: Condensed Matter, 16(25), R829. [3](#), [5](#), [8](#), [45](#)
- [9] Klason, P. (2008). *Zinc Oxide Bulk and Nanorods: A Study of Optical and Mechanical Properties*. University of Gothenburg. [3](#)
- [10] Nickel, N. H., & Terukov, E. (Eds.). (2006). *Zinc Oxide-A Material for Micro- and Optoelectronic Applications: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Zinc Oxide as a Material for Micro-and Optoelectronic Applications*,

- held in St. Petersburg, Russia, from 23 to 25 June 2004 (Vol. 194). Springer Science & Business Media. 4
- [11] Ogale, S. B. (Ed.). (2006). *Thin films and heterostructures for oxide electronics*. Springer Science & Business Media. 4, 5
- [12] Wang, C. X., Yang, G. W., Liu, H. W., Han, Y. H., Luo, J. F., Gao, C. X., & Zou, G. T. (2004). *Experimental analysis and theoretical model for anomalously high ideality factors in ZnO/diamond pn junction diode*. Applied Physics Letters, 84(13), 2427-2429. 4
- [13] Chen, X. D., Ling, C. C., Fung, S., Beling, C. D., Mei, Y. F., Fu, R. K., ... & Chu, P. K. (2006). *Current transport studies of ZnO/p-Si heterostructures grown by plasma immersion ion implantation and deposition*. Applied Physics Letters, 88(13), 132104.
- [14] Alivov, Y. I., Kalinina, E. V., Cherenkov, A. E., Look, D. C., Ataev, B. M., Omaev, A. K., ... & Bagnall, D. M. (2003). *Fabrication and characterization of n-ZnO/p-AlGaIn heterojunction light-emitting diodes on 6H-SiC substrates*. Applied Physics Letters, 83(23), 4719-4721.
- [15] Aranovich, J. A., Golmayo, D., Fahrenbruch, A. L., & Bube, R. H. (1980). *Photovoltaic properties of ZnO/CdTe heterojunctions prepared by spray pyrolysis*. Journal of Applied Physics, 51(8), 4260-4268.
- [16] Qi, Q., Li-Wei, G., Zhong-Tang, Z., Hong, C., Xiao-Long, D., Zeng-Xia, M., ... & Jun-Ming, Z. (2005). *Electroluminescence of an n-ZnO/p-GaN heterojunction under forward and reverse biases*. Chinese Physics Letters, 22(9), 2298.
- [17] Alivov, Y. I., Van Nostrand, J. E., Look, D. C., Chukichev, M. V., & Ataev, B. M. (2003). *Observation of 430 nm electroluminescence from ZnO/GaN heterojunction light-emitting diodes*. Applied Physics Letters, 83(14), 2943-2945. 4
- [18] Chuang, R. W., Wu, R. X., Lai, L. W., & Lee, C. T. (2007). *ZnO-on-GaN heterojunction light-emitting diode grown by vapor cooling condensation technique*. Applied Physics Letters, 91(23), 231113. 4
- [19] Chen, C. P., Ke, M. Y., Liu, C. C., Chang, Y. J., Yang, F. H., & Huang, J. J. (2007). *Observation of 394 nm electroluminescence from low-temperature sputtered n-ZnO/SiO₂ thin films on top of the p-GaN heterostructure*. Applied Physics Letters, 91(9), 091107.

- [20] Sun, J. W., Lu, Y. M., Liu, Y. C., Shen, D. Z., Zhang, Z. Z., Li, B. H., ... & Fan, X. W. (2008). *Excitonic electroluminescence from ZnO-based heterojunction light emitting diodes*. Journal of Physics D: Applied Physics, 41(15), 155103. [14](#)
- [21] Zhao, L., Xu, C. S., Liu, Y. X., Shao, C. L., Li, X. H., & Liu, Y. C. (2008). *A new approach to white light emitting diodes of p-GaN/i-ZnO/n-ZnO heterojunctions*. Applied Physics B, 92(2), 185-188.
- [22] Wu, M. K., Shih, Y. T., Li, W. C., Chen, H. C., Chen, M. J., Kuan, H., ... & Shiojiri, M. (2008). *Ultraviolet Electroluminescence From n-ZnO-SiO₂-ZnO Nanocomposite/p-GaN Heterojunction Light-Emitting Diodes at Forward and Reverse Bias*. IEEE Photonics Technology Letters, 20(21), 1772-1774.
- [23] An, S. J., & Yi, G. C. (2007). *Near ultraviolet light emitting diode composed of n-GaN/ZnO coaxial nanorod heterostructures on ap-GaN layer*. Applied Physics Letters, 91(12), 123109. [4](#)
- [24] Ng, A. M. C., Xi, Y. Y., Hsu, Y. F., Djurišić, A. B., Chan, W. K., Gwo, S., ... & Surya, C. (2009). *GaN/ZnO nanorod light emitting diodes with different emission spectra*. Nanotechnology, 20(44), 445201. [4](#), [14](#)
- [25] <http://www1.eere.energy.gov/> [4](#)
- [26] Albrecht, J. D., Ruden, P. P., Limpijumnong, S., Lambrecht, W. R. L., & Brennan, K. F. (1999). *High field electron transport properties of bulk ZnO*. Journal of Applied Physics, 86(12), 6864-6867. [5](#)
- [27] Bagnall, D. M., Chen, Y. F., Zhu, Z., Yao, T., Shen, M. Y., & Goto, T. (1998). *High temperature excitonic stimulated emission from ZnO epitaxial layers*. Applied Physics Letters, 73(8), 1038-1040. [5](#)
- [28] Bagnall, D. M., Chen, Y. F., Shen, M. Y., Zhu, Z., Goto, T., & Yao, T. (1998). *Room temperature excitonic stimulated emission from zinc oxide epilayers grown by plasma-assisted MBE*. Journal of Crystal Growth, 184, 605-609. [5](#)
- [29] Hoffman, R. L., Norris, B. J., & Wager, J. F. (2003). *ZnO-based transparent thin-film transistors*. Applied Physics Letters, 82(5), 733-735. [5](#)
- [30] Verghese, P. M., & Clarke, D. R. (2000). *Piezoelectric contributions to the electrical behavior of ZnO varistors*. Journal of Applied Physics, 87(9), 4430-4438. [5](#)
- [31] Son, D. Y., Im, J. H., Kim, H. S., & Park, N. G. (2014). *11 % efficient perovskite solar cell based on ZnO nanorods: an effective charge collection system*. The Journal of Physical Chemistry C, 118(30), 16567-16573. [5](#)

- [32] Chen, M. T., Lu, M. P., Wu, Y. J., Song, J., Lee, C. Y., Lu, M. Y., ... & Chen, L. J. (2010). *Near UV LEDs made with in situ doped pn homojunction ZnO nanowire arrays*. Nano Letters, 10(11), 4387-4393. [5](#)
- [33] Vanmaekelbergh, D., & Van Vugt, L. K. (2011). *ZnO nanowire lasers*. Nanoscale, 3(7), 2783-2800. [5](#)
- [34] Goldberger, J., Sirbuly, D. J., Law, M., & Yang, P. (2005). *ZnO nanowire transistors*. The Journal of Physical Chemistry B, 109(1), 9-14. [5](#)
- [35] Asif, M. H., Ali, S. M. U., Nur, O., Willander, M., Brännmark, C., Strålfors, P., ... & Danielsson, B. (2010). *Functionalised ZnO-nanorod-based selective electrochemical sensor for intracellular glucose*. Biosensors and Bioelectronics, 25(10), 2205-2211. [5](#)
- [36] Wang, L., Kang, Y., Liu, X., Zhang, S., Huang, W., & Wang, S. (2012). *ZnO nanorod gas sensor for ethanol detection*. Sensors and Actuators B: Chemical, 162(1), 237-243. [5](#)
- [37] Soci, C., Zhang, A., Xiang, B., Dayeh, S. A., Aplin, D. P. R., Park, J., ... & Wang, D. (2007). *ZnO nanowire UV photodetectors with high internal gain*. Nano Letters, 7(4), 1003-1009. [5](#)
- [38] Wang, Z. L., & Song, J. (2006). *Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays*. Science, 312(5771), 242-246. [5](#), [14](#), [19](#), [116](#)
- [39] Liu, Y., Kang, Z. H., Chen, Z. H., Shafiq, I., Zapien, J. A., Bello, I., ... & Lee, S. T. (2009). *Synthesis, characterization, and photocatalytic application of different ZnO nanostructures in array configurations*. Crystal Growth and Design, 9(7), 3222-3227. [5](#)
- [40] Cich, M. J., Aldaz, R. I., Chakraborty, A., David, A., Grundmann, M. J., Tyagi, A., ... & Krames, M. R. (2012). *Bulk GaN based violet light-emitting diodes with high efficiency at very high current density*. Applied Physics Letters, 101(22), 223509. [5](#)
- [41] Alivisatos, A. P. (1996). *Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots*. Science, 271(5251), 933-937. [5](#)
- [42] Gu, Y., Kuskovsky, I. L., Yin, M., O'Brien, S., & Neumark, G. F. (2004). *Quantum confinement in ZnO nanorods*. Applied Physics Letters, 85(17), 3833-3835. [5](#)
- [43] Wang, Z. L. (2004). *Nanostructures of zinc oxide*. Materials today, 7(6), 26-33. [vii](#), [6](#), [9](#)

- [44] Yi, G. C. (Ed.). (2012). *Semiconductor nanostructures for optoelectronic devices: Processing, characterization and applications*. Springer Science & Business Media. [6](#)
- [45] Chia, A. C. E., Tirado, M., Thouin, F., Leonelli, R., Comedi, D., & LaPierre, R. R. (2013). *Surface depletion and electrical transport model of AlInP-passivated GaAs nanowires*. *Semiconductor Science and Technology*, 28(10), 105026. [6](#)
- [46] Jin, B. J., Woo, H. S., Im, S., Bae, S. H., & Lee, S. Y. (2001). *Relationship between photoluminescence and electrical properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition*. *Applied Surface Science*, 169, 521-524. [6](#)
- [47] Thomas, D. G. (1960). *The exciton spectrum of zinc oxide*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 15(1-2), 86-96. [7](#), [11](#)
- [48] Huang, M. H., Mao, S., Feick, H., Yan, H., Wu, Y., Kind, H., ... & Yang, P. (2001). *Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers*. *Science*, 292(5523), 1897-1899. [7](#), [34](#)
- [49] Wang, Z. L. (2009). *Ten years' venturing in ZnO nanostructures: from discovery to scientific understanding and to technology applications*. *Chinese Science Bulletin*, 54(22), 4021. [7](#)
- [50] Klingshirn, C. (2007). *ZnO: From basics towards applications*. *Physica Status Solidi (b)*, 244(9), 3027-3073. [vii](#), [7](#), [11](#), [12](#), [116](#)
- [51] Knisley, T. J., Ariyasena, T. C., Sajavaara, T., Saly, M. J., & Winter, C. H. (2011). *Low temperature growth of high purity, low resistivity copper films by atomic layer deposition*. *Chemistry of Materials*, 23(20), 4417-4419. [7](#)
- [52] Kogure, T., & Bando, Y. (1993). *Formation of ZnO nanocrystals in the cubic phase was reported by electron-beam induced oxidation of ZnS surfaces during TEM observations*. *J. Electron. Microsc.*, 47, 7903-7909. [7](#)
- [53] Ashrafi, A. A., Kumano, H., Suemune, I., Ok, Y. W., & Seong, T. Y. (2001). *Single-crystalline rocksalt CdO layers grown on GaAs (001) substrates by metalorganic molecular-beam epitaxy*. *Applied Physics Letters*, 79(4), 470-472. [7](#)
- [54] Bates, C. H., White, W. B., & Roy, R. (1962). *New high-pressure polymorph of zinc oxide*. *Science*, 137(3534), 993-993. [7](#)
- [55] Ashrafi, A. B. M. A., & Jagadish, C. (2007). *Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases*. *Journal of Applied Physics*, 102(7), 4. [7](#)

- [56] Jaffe, J. E., Snyder, J. A., Lin, Z., & Hess, A. C. (2000). *LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO*. Physical Review B, 62(3), 1660. [7](#), [10](#)
- [57] Dulub, O., Boatner, L. A., & Diebold, U. (2002). *STM study of the geometric and electronic structure of ZnO (0001)-Zn, (0 00 $\bar{1}$)-O, (10 $\bar{1}$ 0), and (11 $\bar{2}$ 0) surfaces*. Surface Science, 519(3), 201-217. [vii](#), [vii](#), [8](#), [15](#), [16](#)
- [58] Singh, S., Thiagarajan, P., Kant, K. M., Anita, D., Thirupathiah, S., Rama, N., ... & Rao, M. R. (2007). *Structure, microstructure and physical properties of ZnO based materials in various forms: bulk, thin film and nano*. Journal of Physics D: Applied Physics, 40(20), 6312. [9](#)
- [59] Look, D. C. (2001). *Recent advances in ZnO materials and devices*. Materials Science and Engineering: B, 80(1-3), 383-387.
- [60] Pearton, S. J. (2005). SJ Pearton, DP Norton, K. Ip, YW Heo, and T. Steiner, Prog. Mater. Sci. 50, 293 (2005). Prog. Mater. Sci., 50, 293. [13](#)
- [61] National Compound Semiconductor Roadmap, US Office of Naval Research, www.onr.navy.mil/sci-tech/31/312/ncsr/default.asp, 2008. [9](#)
- [62] D. Florescu, L. G. Mourok, F. H. Pollack, D. C. Look, G. Cantwell, & X. Li. (2002). J. Appl Phys. 91, 8902. [9](#)
- [63] Rössler, U. (1969). *Energy bands of hexagonal II-VI semiconductors*. Physical Review, 184(3), 733. [9](#), [10](#)
- [64] Martins, J. L. (1991). JL Martins, N. Troullier, and S.H. Wei. (1991). Phys. Rev. B, 43, 2213.
- [65] Massidda, S., Resta, R., Posternak, M., & Baldereschi, A. (1995). *Polarization and dynamical charge of ZnO within different one-particle schemes*. Physical Review B, 52(24), R16977. [10](#)
- [66] Schleife, A., Fuchs, F., Furthmüller, J., & Bechstedt, F. (2006). *First-principles study of ground-and excited-state properties of MgO, ZnO, and CdO polymorphs*. Physical Review B, 73(24), 245212.
- [67] Bloom, S., & Ortenburger, I. (1973). *Pseudopotential band structure of ZnO*. Physica Status Solidi (b), 58(2), 561-566.
- [68] Schröer, P. (1993). P. Schröer, P. Krüger, and J. Pollmann. (1993). Phys. Rev. B, 47, 6971. [10](#)

- [69] Xu, Y. N., & Ching, W. Y. (1993). *Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals*. Physical Review B, 48(7), 4335.
- [70] Oshikiri, M., Aryasetiawan, F., Imanaka, Y., & Kido, G. (2002). *Quasiparticle effective-mass theory in semiconductors*. Physical Review B, 66(12), 125204.
- [71] Jaffe, J. E., & Hess, A. C. (1993). *Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure*. Physical Review B, 48(11), 7903.
- [72] Hill, N. A., & Waghmare, U. (2000). *First-principles study of strain-electronic interplay in ZnO: Stress and temperature dependence of the piezoelectric constants*. Physical Review B, 62(13), 8802.
- [73] Usuda, M., Tamada, N. H & Kotani, T. (1999). Phys. Rev. B, 60(15), 10754.
- [74] Wang, Y. R., & Duke, C. B. (1987). *Surface reconstructions of ZnO cleavage faces*. Surface Science, 192(2-3), 309-322.
- [75] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, ML Cohen, & SG Louie. (1994). Phys. Rev. B, 50, 10.
- [76] Schröer, P., Krüger, P., & Pollmann, J. (1994). Self-consistent electronic-structure calculations of the $(101\hat{A}^- 0)$ surfaces of the wurtzite compounds ZnO and CdS. Physical Review B, 49(24), 17092.
- [77] DH Lee & JD Joannopoulos. (1981). Phys. Rev. B 23.
- [78] Vogel, D., Krüger, P., & Pollmann, J. (1995). *Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials*. Physical Review B, 52(20), R14316. [vii](#), [10](#)
- [79] King, P. D. C., Veal, T. D., Schleife, A., Zúñiga-Pérez, J., Martel, B., Jefferson, P. H., ... & McConville, C. F. (2009). *Valence-band electronic structure of CdO, ZnO, and MgO from x-ray photoemission spectroscopy and quasi-particle-corrected density-functional theory calculations*. Physical Review B, 79(20), 205205. [10](#)
- [80] L. Ley, RA Pollak, FR McFeely, SP Kowalczyk, & DA Shirley. (1974). Phys. Rev. B 9, 600.
- [81] Dong, C. L., Persson, C., Vayssieres, L., Augustsson, A., Schmitt, T., Mattesini, M., ... & Guo, J. H. (2004). *Electronic structure of nanostructured ZnO from x-ray absorption and emission spectroscopy and the local density approximation*. Physical Review B, 70(19), 195325.

- [82] Ozawa, K. I., Sawada, K., Shirotori, Y., Edamoto, K., & Nakatake, M. (2003). *Angle-resolved photoelectron spectroscopy study of the anion-derived dangling-bond band on ZnO (10 $\bar{1}$ 0)*. Physical Review B, 68(12), 125417. [128](#)
- [83] Preston, A. R. H., Ruck, B. J., Piper, L. F. J., DeMasi, A., Smith, K. E., Schleife, A., ... & Durbin, S. M. (2008). *Band structure of ZnO from resonant x-ray emission spectroscopy*. Physical Review B, 78(15), 155114.
- [84] Powell, R. A., Spicer, W. E., & McMenamin, J. C. (1971). *Location of the Zn3d States in ZnO*. Physical Review Letters, 27(2), 97.
- [85] Langer, D. W., & Vesely, C. J. (1970). Electronic core levels of zinc chalcogenides. Physical Review B, 2(12), 4885.
- [86] Duke, C. B., Lubinsky, A. R., Chang, S. C., Lee, B. W., & Mark, P. (1977). Low-energy-electron-diffraction analysis of the atomic geometry of ZnO (10 \hat{A}^{-} 10). Physical Review B, 15(10), 4865.
- [87] Girard, R. T., Tjernberg, O., Chiaia, G., Söderholm, S., Karlsson, U. O., Wigren, C., ... & Lindau, I. (1997). Electronic structure of ZnO (0001) studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy. Surface Science, 373(2-3), 409-417.
- [88] Powell, R. A., Spicer, W. E., & McMenamin, J. C. (1972). *Photoemission studies of wurtzite zinc oxide*. Physical Review B, 6(8), 3056.
- [89] Vesely, C. J., Hengehold, R. L., & Langer, D. W. (1972). *UV photoemission measurements of the upper d levels in the IIB-VIA compounds*. Physical Review B, 5(6), 2296. [10](#)
- [90] Meyer, B. K., Alves, I. H., Hofmann, D. M., Kriegseis, W., Forster, D., Bertram, F., ... & Haboeck, U. (2004). *Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO*. physica status solidi (b), 241(2), 231-260. [11](#), [80](#), [86](#)
- [91] Alvi, N. H., Ali, S. U., Hussain, S., Nur, O., & Willander, M. (2011). *Fabrication and comparative optical characterization of n-ZnO nanostructures (nanowalls, nanorods, nanoflowers and nanotubes)/p-GaN white-light-emitting diodes*. Scripta Materialia, 64(8), 697-700. [vii](#), [12](#)
- [92] Seghier, D., & Gislason, H. P. (2008). *Shallow and deep donors in n-type ZnO characterized by admittance spectroscopy*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 19(8-9), 687-691. [13](#)
- [93] Van de Walle, C. G. (2000). *Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide*. Physical review letters, 85(5), 1012. [13](#), [82](#)

- [94] Look, D. C., Claflin, B., Alivov, Y. I., & Park, S. J. (2004). *The future of ZnO light emitters*. Physica Status Solidi (a), 201(10), 2203-2212. [13](#)
- [95] Xu, S., Qin, Y., Xu, C., Wei, Y., Yang, R., & Wang, Z. L. (2010). *Self-powered nanowire devices*. Nature Nanotechnology, 5(5), 366. [13](#)
- [96] Riaz, M., Fulati, A., Zhao, Q. X., Nur, O., Willander, M., & Klason, P. (2008). *Buckling and mechanical instability of ZnO nanorods grown on different substrates under uniaxial compression*. Nanotechnology, 19(41), 415708. [13](#)
- [97] Ji, L. W., Young, S. J., Fang, T. H., & Liu, C. H. (2007). *Buckling characterization of vertical ZnO nanowires using nanoindentation*. Applied Physics Letters, 90(3), 033109.
- [98] Riaz, M., Fulati, A., Yang, L. L., Nur, O., Willander, M., & Klason, P. (2008). *Bending flexibility, kinking, and buckling characterization of ZnO nanorods/nanowires grown on different substrates by high and low temperature methods*. Journal of Applied Physics, 104(10), 104306.
- [99] Song, J., Wang, X., Riedo, E., & Wang, Z. L. (2005). *Elastic property of vertically aligned nanowires*. Nano Letters, 5(10), 1954-1958.
- [100] Chen, C. Q., & Zhu, J. (2007). *Bending strength and flexibility of ZnO nanowires*. Applied Physics Letters, 90(4), 043105.
- [101] Feng, G., Nix, W. D., Yoon, Y., & Lee, C. J. (2006). *A study of the mechanical properties of nanowires using nanoindentation*. Journal of Applied Physics, 99(7), 074304.
- [102] Lucas, M., Mai, W., Yang, R., Wang, Z. L., & Riedo, E. (2007). *Aspect ratio dependence of the elastic properties of ZnO nanobelts*. Nano letters, 7(5), 1314-1317.
- [103] Young, S. J., Ji, L. W., Chang, S. J., Fang, T. H., Hsueh, T. J., Meen, T. H., & Chen, I. C. (2007). *Nanoscale mechanical characteristics of vertical ZnO nanowires grown on ZnO: Ga/glass templates*. Nanotechnology, 18(22), 225603.
- [104] Riaz, M., Nur, O., Willander, M., & Klason, P. (2008). *Buckling of ZnO nanowires under uniaxial compression*. Applied Physics Letters, 92(10), 103118.
- [105] Desai, A. V., & Haque, M. A. (2007). *Mechanical properties of ZnO nanowires*. Sensors and Actuators A: Physical, 134(1), 169-176. [13](#)

- [106] Sun, X. W., Ling, B., Zhao, J. L., Tan, S. T., Yang, Y., Shen, Y. Q., ... & Li, X. C. (2009). *Ultraviolet emission from a ZnO rod homojunction light-emitting diode*. Applied Physics Letters, 95(13), 133124. [14](#)
- [107] Tsukazaki, A., Ohtomo, A., Onuma, T., Ohtani, M., Makino, T., Sumiya, M., ... & Ohno, H. (2005). *Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO*. Nature Materials, 4(1), 42.
- [108] Kim, H. S., Lugo, F., Pearton, S. J., Norton, D. P., Wang, Y. L., & Ren, F. (2008). *Phosphorus doped ZnO light emitting diodes fabricated via pulsed laser deposition*. Applied Physics Letters, 92(11), 112108.
- [109] Dalui, S., Lin, C. C., Lee, H. Y., Yen, S. F., Lee, Y. J., & Lee, C. T. (2010). *Electroluminescence from solution grown n-ZnO nanorod/p-GaN-heterostructured light emitting diodes*. Journal of The Electrochemical Society, 157(5), H516-H518.
- [110] Chuang, R. W., Wu, R. X., Lai, L. W., & Lee, C. T. (2007). *ZnO-on-GaN heterojunction light-emitting diode grown by vapor cooling condensation technique*. Applied Physics Letters, 91(23), 231113.
- [111] Chen, X. Y., Ng, A. M. C., Fang, F., Djurišić, A. B., Chan, W. K., Tam, H. L., ... & Surya, C. (2010). *The influence of the ZnO seed layer on the ZnO nanorod/GaN LEDs*. Journal of the Electrochemical Society, 157(3), H308-H311.
- [112] Zhu, H., Shan, C. X., Yao, B., Li, B. H., Zhang, J. Y., Zhang, Z. Z., ... & Tang, Z. K. (2009). *Ultralow-Threshold Laser Realized in Zinc Oxide*. Advanced Materials, 21(16), 1613-1617.
- [113] Jeong, M. C., Oh, B. Y., Ham, M. H., Lee, S. W., & Myoung, J. M. (2007). *ZnO-Nanowire-Inserted GaN/ZnO Heterojunction Light-Emitting Diodes*. Small, 3(4), 568-572.
- [114] Lee, J. Y., Lee, J. H., Kim, H. S., Lee, C. H., Ahn, H. S., Cho, H. K., ... & Lee, H. S. (2009). *A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED*. Thin Solid Films, 17(517), 5157-5160.
- [115] Osinsky, A., Dong, J. W., Kauser, M. Z., Hertog, B., Dabiran, A. M., Chow, P. P., ... & Chernyak, L. (2004). *MgZnO/AlGaN heterostructure light-emitting diodes*. Applied Physics Letters, 85(19), 4272-4274.
- [116] Zhang, X. M., Lu, M. Y., Zhang, Y., Chen, L. J., & Wang, Z. L. (2009). *Fabrication of a high-brightness blue-light-emitting diode using a ZnO-nanowire array grown on p-GaN thin film*. Advanced Materials, 21(27), 2767-2770.

- [117] Cole, J. J., Wang, X., Knuesel, R. J., & Jacobs, H. O. (2008). *Integration of ZnO microcrystals with tailored dimensions forming light emitting diodes and UV photovoltaic cells*. Nano Letters, 8(5), 1477-1481.
- [118] Alvi, N. H., Riaz, M., Tzamalís, G., Nur, O., & Willander, M. (2010). *Fabrication and characterization of high-brightness light emitting diodes based on n-ZnO nanorods grown by a low-temperature chemical method on p-4H-SiC and p-GaN*. Semiconductor Science and Technology, 25(6), 065004.
- [119] Alvi, N. H., Ali, S. U., Hussain, S., Nur, O., & Willander, M. (2011). *Fabrication and comparative optical characterization of n-ZnO nanostructures (nanowalls, nanorods, nanoflowers and nanotubes)/p-GaN white-light-emitting diodes*. Scripta Materialia, 64(8), 697-700.
- [120] Alvi, N. H., Ul Hasan, K., Nur, O., & Willander, M. (2011). *The origin of the red emission in n-ZnO nanotubes/p-GaN white light emitting diodes*. Nanoscale Research Letters, 6(1), 130.
- [121] Onufrey, K., & Bergek, A. (2015). *Self-reinforcing mechanisms in a multi-technology industry: Understanding sustained technological variety in a context of path dependency*. Industry and Innovation, 22(6), 523-551.
- [122] Alvi, N. H., Riaz, M., Tzamalís, G., Nur, O., & Willander, M. (2010). *Junction temperature in n-ZnO nanorods/(p-4H-SiC, p-GaN, and p-Si) heterojunction light emitting diodes*. Solid-State Electronics, 54(5), 536-540.
- [123] Yuen, C., Yu, S. F., Lau, S. P., Rusli, & Chen, T. P. (2005). *Fabrication of n-ZnO: Al/p-SiC (4 H) heterojunction light-emitting diodes by filtered cathodic vacuum arc technique*. Applied Physics Letters, 86(24), 241111. [14](#)
- [124] Al-Hilli, S. M., Willander, M., Öst, A., & Stralfors, P. (2007). *ZnO nanorods as an intracellular sensor for pH measurements*. Journal of Applied Physics, 102(8), 084304. [14](#)
- [125] Al-Hilli, S. M., Al-Mofarji, R. T., & Willander, M. (2006). *Zinc oxide nanorod for intracellular pH sensing*. Applied Physics Letters, 89(17), 173119.
- [126] Kim, J. S., Park, W. I., Lee, C. H., & Yi, G. C. (2006). *ZnO nanorod biosensor for highly sensitive detection of specific protein binding*. J. Korean Phys. Soc. 49, 1635.
- [127] Batista, P. D., & Mulato, M. (2005). *ZnO extended-gate field-effect transistors as p-H sensors*. Applied Physics Letters, 87(14), 143508.

- [128] Al-Hilli, S., & Willander, M. (2009). *Membrane potential measurements across a human fat cell using ZnO nanorods*. Nanotechnology, 20(17), 175103.
- [129] Asif, M. H., Fulati, A., Nur, O., Willander, M., Brännmark, C., Stralfors, P., ... & Elinder, F. (2009). *Functionalized zinc oxide nanorod with ionophore-membrane coating as an intracellular Ca²⁺ selective sensor*. Applied Physics Letters, 95(2), 023703.
- [130] Fulati, A., Ali, S. M. U., Asif, M. H., Willander, M., Brännmark, C., Stralfors, P., ... & Danielsson, B. (2010). *An intracellular glucose biosensor based on nanoflake ZnO*. Sensors and Actuators B: Chemical, 150(2), 673-680.
- [131] Ali, S. M. U., Alvi, N. H., Ibupoto, Z., Nur, O., Willander, M., & Danielsson, B. (2011). *Selective potentiometric determination of uric acid with uricase immobilized on ZnO nanowires*. Sensors and Actuators B: Chemical, 152(2), 241-247.
- [132] Gallay, P., Tosi, E., Madrid, R., Tirado, M., & Comedi, D. (2016). *Glucose biosensor based on functionalized ZnO nanowire/graphite films dispersed on a Pt electrode*. Nanotechnology, 27(42), 425501. [14](#), [58](#)
- [133] Von Wenckstern, H., Müller, S., Biehne, G., Hochmuth, H., Lorenz, M., & Grundmann, M. (2010). *Dielectric passivation of ZnO-based Schottky diodes*. Journal of Electronic Materials, 39(5), 559-562. [14](#)
- [134] Oh, D. C., Suzuki, T., Hanada, T., Yao, T., Makino, H., & Ko, H. J. (2006). *Photoresponsivity of ZnO Schottky barrier diodes*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 24(3), 1595-1598.
- [135] Endo, H., Sugibuchi, M., Takahashi, K., Goto, S., Sugimura, S., Hane, K., & Kashiwaba, Y. (2007). *Schottky ultraviolet photodiode using a ZnO hydrothermally grown single crystal substrate*. Applied Physics Letters, 90(12), 121906.
- [136] Xu, Q. A., Zhang, J. W., Ju, K. R., Yang, X. D., & Hou, X. (2006). *ZnO thin film photoconductive ultraviolet detector with fast photoresponse*. Journal of Crystal Growth, 289(1), 44-47.
- [137] Bi, Z., Yang, X., Zhang, J., Bian, X., Wang, D., Zhang, X., & Hou, X. (2009). *A back-illuminated vertical-structure ultraviolet photodetector based on an RF-sputtered ZnO film*. Journal of Electronic Materials, 38(4), 609-612.
- [138] Liu, M., & Kim, H. K. (2004). *Ultraviolet detection with ultrathin ZnO epitaxial films treated with oxygen plasma*. Applied Physics Letters, 84(2), 173-175.

- [139] Basak, D., Amin, G., Mallik, B., Paul, G. K., & Sen, S. K. (2003). *Photoconductive UV detectors on sol-gel-synthesized ZnO films*. Journal of Crystal Growth, 256(1-2), 73-77. [14](#)
- [140] Hsueh, T. J., Chang, S. J., Hsu, C. L., Lin, Y. R., & Chen, I. C. (2008). *ZnO nanotube ethanol gas sensors*. Journal of The Electrochemical Society, 155(9), K152-K155. [14](#)
- [141] Lupan, O., Chai, G., & Chow, L. (2008). *Novel hydrogen gas sensor based on single ZnO nanorod*. Microelectronic Engineering, 85(11), 2220-2225.
- [142] Wang, J. X., Sun, X. W., Huang, H., Lee, Y. C., Tan, O. K., Yu, M. B., ... & Kwong, D. L. (2007). *A two-step hydrothermally grown ZnO microtube array for CO gas sensing*. Applied Physics A, 88(4), 611-615. [14](#)
- [143] Riaz, M., Song, J., Nur, O., Wang, Z. L., & Willander, M. (2011). *Study of the piezoelectric power generation of ZnO nanowire arrays grown by different methods*. Advanced Functional Materials, 21(4), 628-633. [14](#)
- [144] Mai, L., Kim, D. H., Yim, M., & Yoon, G. (2004). *A feasibility study of ZnO-based FBAR devices for an ultra-mass-sensitive sensor application*. Microwave and Optical Technology Letters, 42(6), 505-507. [14](#)
- [145] Q. X. Su, P. B. Kirbf, E. Komuro, & R. K. Whatmore. (2000). Proc. 2000 IEEE/EIA Int. Freq. Contr. Symp., pp. 434.
- [146] Gabl, R., Feucht, H. D., Zeininger, H., Eckstein, G., Schreiter, M., Primig, R., ... & Wersing, W. (2004). *First results on label-free detection of DNA and protein molecules using a novel integrated sensor technology based on gravimetric detection principles*. Biosensors and Bioelectronics, 19(6), 615-620.
- [147] Gabl, R., Green, E., Schreiter, M., Feucht, H. D., Zeininger, H., Primig, R., ... & Wersing, W. (2003, October). *Novel integrated FBAR sensors: a universal technology platform for bio-and gas-detection*. In Sensors, 2003. Proceedings of IEEE (Vol. 2, pp. 1184-1188). IEEE. [14](#)
- [148] Klingshirn, C., Fallert, J., Zhou, H., Sartor, J., Thiele, C., Maier-Flaig, F., ... & Kalt, H. (2010). *65 years of ZnO research-old and very recent results*. physica status solidi (b), 247(6), 1424-1447. [14](#)
- [149] King, P. D. C., Veal, T. D., McConville, C. F., Zúñiga-Pérez, J., Muñoz-Sanjosé, V., Hopkinson, M., ... & Hofmann, P. (2010). *Surface band-gap narrowing in quantized electron accumulation layers*. Physical review letters, 104(25), 256803. [14](#)

- [150] Ihn, T. (2010). *Semiconductor Nanostructures: Quantum states and electronic transport*. Oxford University Press. 19
- [151] Zhang, J., Tang, Y., Lee, K., & Ouyang, M. (2010). *Tailoring light-matter-spin interactions in colloidal hetero-nanostructures*. Nature, 466(7302), 91.
- [152] Liu, C., Tang, J., Chen, H. M., Liu, B., & Yang, P. (2013). *A fully integrated nanosystem of semiconductor nanowires for direct solar water splitting*. Nano letters, 13(6), 2989-2992.
- [153] Kempa, T. J., Day, R. W., Kim, S. K., Park, H. G., & Lieber, C. M. (2013). *Semiconductor nanowires: a platform for exploring limits and concepts for nano-enabled solar cells*. Energy & Environmental Science, 6(3), 719-733. 19
- [154] Zimmler, M. A., Capasso, F., Müller, S., & Ronning, C. (2010). *Optically pumped nanowire lasers: invited review*. Semiconductor Science and Technology, 25(2), 024001. 19
- [155] <https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=2062.php>
- [156] Comedi, D., Tirado, M., Zapata, C., Heluani, S. P., Villafuerte, M., Mohseni, P. K., & LaPierre, R. R. (2010). Randomly oriented ZnO nanowires grown on amorphous SiO₂ by metal-catalyzed vapour deposition. Journal of Alloys and Compounds, 495(2), 439-442. 19, 45, 49, 58
- [157] Garnett, E., & Yang, P. (2010). *Light trapping in silicon nanowire solar cells*. Nano letters, 10(3), 1082-1087. 19
- [158] Caram, J., Sandoval, C., Tirado, M., Comedi, D., Czaban, J., Thompson, D. A., & LaPierre, R. R. (2010). *Electrical characteristics of core-shell p-n GaAs nanowire structures with Te as the n-dopant*. Nanotechnology, 21(13), 134007. 19
- [159] Martín-Palma, R. J., Manso, M., & Torres-Costa, V. (2009). *Optical biosensors based on semiconductor nanostructures*. Sensors, 9(7), 5149-5172. 19
- [160] Huang, X., Lindgren, E., & Chelikowsky, J. R. (2005). *Surface passivation method for semiconductor nanostructures*. Physical Review B, 71(16), 165328. 20
- [161] Hong, W. K., Sohn, J. I., Hwang, D. K., Kwon, S. S., Jo, G., Song, S., ... & Lee, T. (2008). *Tunable electronic transport characteristics of surface-architecture-controlled ZnO nanowire field effect transistors*. Nano letters, 8(3), 950-956. 20, 21

- [162] Xu, X., Xu, C., Lin, Y., Ding, T., Fang, S., Shi, Z., ... & Hu, J. (2012). *Surface photoluminescence and magnetism in hydrothermally grown undoped ZnO nanorod arrays*. Applied physics letters, 100(17), 172401. [20](#)
- [163] Grinblat, G., Capeluto, M. G., Tirado, M., Bragas, A. V., & Comedi, D. (2012). *Hierarchical ZnO nanostructures: Growth mechanisms and surface correlated photoluminescence*. Applied Physics Letters, 100(23), 233116. [21](#), [48](#), [85](#), [90](#)
- [164] Vega, N. C., Marin, O., Tosi, E., Grinblat, G., Mosquera, E., Moreno, M. S., ... & Comedi, D. (2017). *The shell effect on the room temperature photoluminescence from ZnO/MgO core/shell nanowires: exciton-phonon coupling and strain*. Nanotechnology, 28(27), 275702. [21](#), [89](#), [91](#), [123](#)
- [165] Koo, J. H., Cho, J. J., Yang, J. H., Yoo, P. J., Oh, K. W., & Park, J. H. (2012). *Surface modification of zinc oxide nanorods with Zn-porphyrin via metal-ligand coordination for photovoltaic applications*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 33(2), 636-640. [21](#)
- [166] Ben, C. V., Cho, H. D., Kang, T. W., & Yang, W. (2012). *Surface potential measurement of As-doped homojunction ZnO nanorods by Kelvin probe force microscopy*. Surface and Interface Analysis, 44(6), 755-758. [21](#)
- [167] Grinblat, G. S. (2015) *Tesis de Doctorado: Nanoestructuras semiconductoras de ZnO: fabricación, estudio y optimización de propiedades lineales y no lineales*. Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. [viii](#), [22](#), [46](#), [47](#), [48](#), [52](#), [60](#), [73](#)
- [168] Steiner, T. D. (2004). *Semiconductor nanostructures for optoelectronic applications*. Artech House. [25](#)
- [169] Bogner, A., Jouneau, P. H., Thollet, G., Basset, D., & Gauthier, C. (2007). *A history of scanning electron microscopy developments: towards "wet-STEM" imaging*. Micron, 38(4), 390-401. [25](#)
- [170] *What is Resolution?* www.cas.miamioh.edu/mbiws/microscopes/resolution.html [25](#)
- [171] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer. [25](#), [31](#)
- [172] Reimer, L. (2013). *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis* (Vol. 45). Springer. [26](#)

- [173] Stokes, D. (2008). *Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)*. John Wiley & Sons. [vii](#), [26](#)
- [174] Fultz, B., & Howe, J. M. (2012). *Transmission electron microscopy and diffraction of materials*. Springer Science & Business Media. [27](#)
- [175] Egerton, R. F. (2005). *Physical principles of electron microscopy* (p. 41). New York: Springer. [27](#)
- [176] Spence, J. C. (1988). *Experimental high-resolution electron microscopy*. Oxford University Press. [27](#)
- [177] Crewe, A. V., Wall, J., & Langmore, J. (1970). *Visibility of single atoms*. Science, 168(3937), 1338-1340. [vii](#), [28](#)
- [178] Ayache, J., Beaunier, L., Boumendil, J., Ehret, G., & Laub, D. (2010). *Sample preparation handbook for transmission electron microscopy: techniques* (Vol. 2). Springer Science & Business Media. [28](#)
- [179] Waseda, Y., Matsubara, E., & Shinoda, K. (2011). *X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems*. Springer Science & Business Media. [28](#)
- [180] Bragg, W. L. (1912). *The Specular Reflection of X-rays*. Nature, 90(2250), 410. [viii](#), [30](#)
- [181] Bragg, W. L. (1929). *The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal*. Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 17: 43.
- [182] Bragg, W. L. (1913). *The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays*. Proc. R. Soc. Lond. A, 89(610), 248-277. [viii](#), [30](#)
- [183] Perkowitz, S. (2012). *Optical characterization of semiconductors: infrared, Raman, and photoluminescence spectroscopy* (Vol. 14). Elsevier. [31](#), [32](#)
- [184] Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). *Principles of instrumental analysis*. Cengage learning. [33](#)
- [185] Klingshirn, C., Hauschild, R., Fallert, J., & Kalt, H. (2007). *Room-temperature stimulated emission of ZnO: Alternatives to excitonic lasing*. Physical Review B, 75(11), 115203. [34](#)
- [186] Zu, P., Tang, Z. K., Wong, G. K., Kawasaki, M., Ohtomo, A., Koinuma, H., & Segawa, Y. (1997). *Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature*. Solid State Communications, 103(8), 459-463. [34](#)

- [187] AvaSpec-ULS3648 StarLine Spectrometer pp. 33-35 Technical Data. [34](#)
- [188] Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., & Bomben, K. D. (1992). *Handbook of photoelectron spectroscopy*. Physic. Electron. Corp., Eden Prairie, MN. [35](#)
- [189] Zampieri, G. (1997). *Electron spectroscopies for surface analysis*. Modification, Characterization and Modelling of Surfaces, eds. J. M. Sanchez and J. R. Galvele. [36](#)
- [190] Powell, C. J., Erickson, N. E., & Jach, T. (1982). *Accurate determination of the energies of Auger electrons and photoelectrons from nickel, copper, and gold* (Doctoral dissertation, AVS). [37](#)
- [191] Seah, M. P., Smith, G. C., & Anthony, M. T. (1990). *AES: Energy calibration of electron spectrometers. I-an absolute, traceable energy calibration and the provision of atomic reference line energies*. Surface and interface analysis, 15(5), 293-308. [37](#)
- [192] Cappella, B., & Dietler, G. (1999). Force-distance curves by atomic force microscopy. Surface science reports, 34(1-3), 1-104. [38](#)
- [193] Binnig, G., Quate, C. F., & Gerber, C. (1986). *Atomic force microscope*. Physical review letters, 56(9), 930. [38](#)
- [194] Zhong, Q., Inniss, D., Kjoller, K., & Elings, V. B. (1993). *Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy*. Surface Science Letters, 290(1-2), L688-L692. [39](#)
- [195] Geisse, N. A. (2009). *AFM and combined optical techniques*. Materials today, 12(7-8), 40-45. [39](#)
- [196] Gross, L., Mohn, F., Moll, N., Liljeroth, P., & Meyer, G. (2009). *The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy*. Science, 325(5944), 1110-1114. [40](#)
- [197] De Wolf, P., Snauwaert, J., Clarysse, T., Vandervorst, W., & Hellemans, L. (1995). *Characterization of a point-contact on silicon using force microscopy-supported resistance measurements*. Applied physics letters, 66(12), 1530-1532. [40](#)
- [198] Olbrich, A., Ebersberger, B., & Boit, C. (1998). *Conducting atomic force microscopy for nanoscale electrical characterization of thin SiO₂*. Applied physics letters, 73(21), 3114-3116. [40](#)

- [199] Li, C., Minne, S., Pittenger, B., & Mednick, A. (2011). *Simultaneous Electrical and Mechanical Property Mapping at the Nanoscale with PeakForce TUNA*. Bruker Nano Surfaces Division. [41](#)
- [200] Pittenger, G., Erina, N., & Su, C. (2012). *Quantitative Mechanical Property Mapping at the Nanoscale with PeakForce QNM*. Bruker Nano Surfaces Division. [41](#)
- [201] Singh, D. P. (2010). *Synthesis and growth of ZnO nanowires*. Science of Advanced Materials, 2(3), 245-272. [45](#)
- [202] Biswas, M., McGlynn, E., Henry, M. O., McCann, M., & Rafferty, A. (2009). *Carbothermal reduction vapor phase transport growth of ZnO nanostructures: Effects of various carbon sources*. Journal of Applied Physics, 105(9), 094306. [45](#), [46](#)
- [203] Vega, N. C. (2017) *Tesis de Doctorado: Nanoestructuras de Semiconductores con aplicaciones en electrofotónica*. Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, Universidad Nacional de Tucumán. [46](#), [48](#), [79](#)
- [204] Liao, Q., Zhang, Z., Zhang, X., Mohr, M., Zhang, Y., & Fecht, H. J. (2014). *Flexible piezoelectric nanogenerators based on a fiber/ZnO nanowires/paper hybrid structure for energy harvesting*. Nano Research, 7(6), 917-928. [46](#)
- [205] Banerjee, D., Lao, J. Y., Wang, D. Z., Huang, J. Y., Ren, Z. F., Steeves, D., ... & Sennett, M. (2003). *Large-quantity free-standing ZnO nanowires*. Applied Physics Letters, 83(10), 2061-2063. [50](#), [53](#)
- [206] Banerjee, D., Lao, J. Y., Wang, D. Z., Huang, J. Y., Steeves, D., Kimball, B., & Ren, Z. F. (2004). *Synthesis and photoluminescence studies on ZnO nanowires*. Nanotechnology, 15(3), 404. [46](#)
- [207] Yang, Y. H., Wang, C. X., Wang, B., Xu, N. S., & Yang, G. W. (2005). *ZnO nanowire and amorphous diamond nanocomposites and field emission enhancement*. Chemical physics letters, 403(4-6), 248-251. [47](#)
- [208] Yang, Y. H., & Yang, G. W. (2010). *Temperature dependence and activation energy of ZnO nanowires grown on amorphous carbon*. Chemical Physics Letters, 494(1-3), 64-68. [47](#)
- [209] Li, Q., Kwong, K. W., Ozkaya, D., & Cockayne, D. J. H. (2004). *Self-Assembled Periodical Polycrystalline-ZnO/a-C Nanolayers on Zn Nanowire*. Physical review letters, 92(18), 186102. [47](#)

- [210] Vega, N. C., Wallar, R., Caram, J., Grinblat, G., Tirado, M., LaPierre, R. R., & Comedi, D. (2012). *ZnO nanowire co-growth on SiO₂ and C by carbothermal reduction and vapour advection*. *Nanotechnology*, 23(27), 275602. [49](#), [58](#), [91](#)
- [211] Gallay, P. A. (2017) *Tesis de Doctorado: Fabricación y Funcionalización de Nanoestructuras de ZnO para su Aplicación en Biosensores*. Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, Universidad Nacional de Tucumán. [58](#)
- [212] Vega, N. C., Tirado, M., Comedi, D., Rodriguez, A., Rodriguez, T., Hughes, G. M., ... & Audebert, F. (2013). *Electrical, photoelectrical and morphological properties of ZnO nanofiber networks grown on SiO₂ and on Si nanowires*. *Materials Research*, 16(3), 597-602. [58](#)
- [213] Chang, Y.K., & Chau-Nan Hong, F. (2009). *The fabrication of ZnO nanowire field-effect transistors by roll-transfer printing*. *Nanotechnology*, 20, 195302. [67](#)
- [214] Campbell, C. T., Daube, K. A., & White, J. M. (1987). *Cu/ZnO (0001) and ZnOx/Cu (111): model catalysts for methanol synthesis*. *Surface science*, 182(3), 458-476. [76](#), [125](#)
- [215] National Institute of Standards and Technology (NIST) X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (2012). <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx> [78](#)
- [216] Srikant, V., & Clarke, D. R. (1998). *On the optical band gap of zinc oxide*. *Journal of Applied Physics*, 83(10), 5447-5451. [79](#)
- [217] Leiter, F. H., Alves, H. R., Hofstaetter, A., Hofmann, D. M., & Meyer, B. K. (2001). *The oxygen vacancy as the origin of a green emission in undoped ZnO. physica status solidi (b)*, 226(1), R4-R5. [xi](#), [81](#)
- [218] Leiter, F., Alves, H., Pfisterer, D., Romanov, N. G., Hofmann, D. M., & Meyer, B. K. (2003). *Oxygen vacancies in ZnO*. *Physica B: Condensed Matter*, 340, 201-204. [xi](#), [81](#)
- [219] Dingle, R. (1969). *Luminescent transitions associated with divalent copper impurities and the green emission from semiconducting zinc oxide*. *Physical Review Letters*, 23(11), 579. [81](#), [82](#)
- [220] Alivov, Y. I., Chukichev, M. V., & Nikitenko, V. A. (2004). *Green luminescence band of zinc oxide films copper-doped by thermal diffusion*. *Semiconductors*, 38(1), 31-35. [81](#), [82](#)
- [221] Kohan, A. F., Ceder, G., Morgan, D., & Van de Walle, C. G. (2000). *First-principles study of native point defects in ZnO*. *Physical Review B*, 61(22), 15019. [81](#), [82](#)

- [222] Guo, B., Qiu, Z. R., & Wong, K. S. (2003). *Intensity dependence and transient dynamics of donor-acceptor pair recombination in ZnO thin films grown on (001) silicon*. Applied physics letters, 82(14), 2290-2292. [81](#), [83](#)
- [223] Shan, F. K., Liu, G. X., Lee, W. J., Lee, G. H., Kim, I. S., & Shin, B. C. (2005). *Aging effect and origin of deep-level emission in ZnO thin film deposited by pulsed laser deposition*. Applied Physics Letters, 86(22), 221910. [83](#)
- [224] Leiter, F. H., Alves, H. R., Hofstaetter, A., Hofmann, D. M., & Meyer, B. K. (2001). *The oxygen vacancy as the origin of a green emission in undoped ZnO*. physica status solidi (b), 226(1), R4-R5. [82](#), [83](#), [84](#), [85](#), [89](#)
- [225] Leiter, F., Alves, H., Pfisterer, D., Romanov, N. G., Hofmann, D. M., & Meyer, B. K. (2003). *Oxygen vacancies in ZnO*. Physica B: Condensed Matter, 340, 201-204. [81](#), [82](#), [83](#), [84](#), [85](#), [90](#)
- [226] Liu, M., Kitai, A. H., & Mascher, P. (1992). *Point defects and luminescence centres in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese*. Journal of Luminescence, 54(1), 35-42. [81](#)
- [227] Reynolds, D. C., Look, D. C., Jogai, B., Hoelscher, J. E., Sherriff, R. E., Harris, M. T., & Callahan, M. J. (2000). *Time-resolved photoluminescence lifetime measurements of the Γ 5 and Γ 6 free excitons in ZnO*. Journal of Applied Physics, 88(4), 2152-2153. [81](#)
- [228] Özgür, U., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Dogan, S., ... & Morkoc, H. (2005). *Optimization of nonlinear optical properties of ZnO micro and nanocrystals for biophotonics*. J. Appl. Phys, 98, 041301. [81](#)
- [229] Vlasenko, L. S., & Watkins, G. D. (2005). *Optical detection of electron paramagnetic resonance for intrinsic defects produced in ZnO by 2.5-MeV electron irradiation in situ at 4.2 K*. Physical Review B, 72(3), 035203. [81](#)
- [230] Reynolds, D. C., Look, D. C., & Jogai, B. (2001). *Fine structure on the green band in ZnO*. Journal of Applied Physics, 89(11), 6189-6191. [82](#)
- [231] Chen, H., Gu, S., Tang, K., Zhu, S., Zhu, Z., Ye, J., ... & Zheng, Y. (2011). *Origins of green band emission in high-temperature annealed N-doped ZnO*. Journal of Luminescence, 131(6), 1189-1192. [xi](#), [82](#), [83](#), [89](#)
- [232] Laio, R., Vlasenko, L. S. & Vlasenko, P. M. (2008). J. Appl. Phys. 103. [83](#)
- [233] Janotti, A., & Van de Walle, C. G. (2007). *Native point defects in ZnO*. Physical Review B, 76(16), 165202. [84](#)

- [234] Vlasenko, L. S. (2010). *Magnetic resonance studies of intrinsic defects in ZnO: Oxygen vacancy*. Applied Magnetic Resonance, 39(1-2), 103-111. [84](#)
- [235] Cao, B., Cai, W., & Zeng, H. (2006). *Temperature-dependent shifts of three emission bands for ZnO nanoneedle arrays*. Applied physics letters, 88(16), 161101. [xi](#), [84](#), [85](#)
- [236] Børseth, T. M., Svensson, B. G., Kuznetsov, A. Y., Klason, P., Zhao, Q. X., & Willander, M. (2006). *Identification of oxygen and zinc vacancy optical signals in ZnO*. Applied Physics Letters, 89(26), 262112. [84](#), [86](#)
- [237] Fonoberov, V. A., Alim, K. A., Balandin, A. A., Xiu, F., & Liu, J. (2006). *Photoluminescence investigation of the carrier recombination processes in ZnO quantum dots and nanocrystals*. Physical review B, 73(16), 165317. [86](#)
- [238] Kumar, N., Kaur, R., & Mehra, R. M. (2007). *Photoluminescence studies in sol-gel derived ZnO films*. Journal of Luminescence, 126(2), 784-788. [86](#)
- [239] Varshni, Y. P. (1967). *Temperature dependence of the energy gap in semiconductors*. Physica, 34(1), 149-154. [86](#)
- [240] Ko, H. J., Chen, Y. F., Zhu, Z., Yao, T., Kobayashi, I., & Uchiki, H. (2000). *Photoluminescence properties of ZnO epilayers grown on CaF₂ (111) by plasma assisted molecular beam epitaxy*. Applied Physics Letters, 76(14), 1905-1907. [86](#)
- [241] Giles, N. C., Xu, C., Callahan, M. J., Wang, B., Neal, J. S., & Boatner, L. A. (2006). *Effects of phonon coupling and free carriers on band-edge emission at room temperature in n-type ZnO crystals*. Applied physics letters, 89(25), 251906. [87](#)
- [242] Shan, W., Walukiewicz, W., Ager III, J. W., Yu, K. M., Yuan, H. B., Xin, H. P., ... & Song, J. J. (2005). *Nature of room-temperature photoluminescence in ZnO*. Applied Physics Letters, 86(19), 191911. [xii](#), [87](#), [88](#), [96](#)
- [243] Madelung, O., Schulz, M., & Weiss, H. Landolt-BBörstein (eds) (1982) *Numerical data and functional relationships in science and technology*. [88](#)
- [244] Gross, E., Permogorov, S., & Razbirin, B. (1966). *Free exciton motion in crystals and exciton-phonon interaction*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 27(10), 1647-1651. [88](#)
- [245] Willardson, R. K., & Beer, A. C. (1972). *Semiconductors and semimetals* (Vol. 9). Academic press. [88](#)

- [246] Shan, W., Xie, X. C., Song, J. J., & Goldenberg, B. (1995). *Time-resolved exciton luminescence in GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition*. Applied physics letters, 67(17), 2512-2514. [88](#)
- [247] Ueta, M., Hanzaki, H., Kobayashi, K., Toyozawa, Y., & Hanamura, E. (1986). *Excitonic Processes in Solids*. Springer, Berlin. [89](#)
- [248] Makino, T., Chia, C. H., Tuan, N. T., Segawa, Y., Kawasaki, M., Ohtomo, A., ... & Koinuma, H. (2000). *Exciton spectra of ZnO epitaxial layers on lattice-matched substrates grown with laser-molecular-beam epitaxy*. Applied Physics Letters, 76(24), 3549-3551. [89](#)
- [249] Marin, O., Alastuey, P., Tosi, E., Orive, J., Mosquera, E., Zampieri, G., ... & Tirado, M. (2018). *Suppression of the green emission, texturing, solute-atom diffusion and increased electron-phonon coupling induced by Ni in sol-gel ZnNiO thin films*. Applied Surface Science, 456, 771-780. [89](#)
- [250] Cui, J. B., & Thomas, M. A. (2009). *Power dependent photoluminescence of ZnO*. Journal of Applied Physics, 106(3), 033518. [93](#), [94](#)
- [251] Feng, Z. C. (Ed.). (2012). *Handbook of zinc oxide and related materials: volume two, devices and nano-engineering* (Vol. 2). CRC press. [96](#)
- [252] Yalishev, V. S., Kim, Y. S., Deng, X. L., Park, B. H., & Yuldashev, S. U. (2012). *Study of the photoluminescence emission line at 3.33 eV in ZnO films*. Journal of Applied Physics, 112(1), 013528. [96](#)
- [253] O'shea, S. J., Atta, R. M., Murrell, M. P., & Welland, M. E. (1995). *Conducting atomic force microscopy study of silicon dioxide breakdown*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 13(5), 1945-1952. [103](#)
- [254] Abraham, D. W., Williams, C., Slinkman, J., & Wickramasinghe, H. K. (1991). *Lateral dopant profiling in semiconductors by force microscopy using capacitive detection*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 9(2), 703-706. [103](#)
- [255] Dreyer, M., & Wiesendanger, R. (1995). *Scanning capacitance microscopy and spectroscopy applied to local charge modifications and characterization of nitride-oxide-silicon heterostructures*. Applied Physics A, 61(4), 357-362. [103](#)
- [256] Sakaguchi, H., Iwata, F., Hirai, A., Sasaki, A., & Nagamura, T. (1999). *Nanometer-scale photoelectric property of organic thin films investigated by a pho-*

- toconductive atomic force microscope*. Japanese Journal of Applied Physics, 38(6S), 3908. [103](#)
- [257] Coffey, D. C., Reid, O. G., Rodovsky, D. B., Bartholomew, G. P., & Ginger, D. S. (2007). *Mapping local photocurrents in polymer/fullerene solar cells with photoconductive atomic force microscopy*. Nano Letters, 7(3), 738-744. [103](#)
- [258] Nonnenmacher, M., o'Boyle, M. P., & Wickramasinghe, H. K. (1991). *Kelvin probe force microscopy*. Applied Physics Letters, 58(25), 2921-2923. [103](#)
- [259] Gruverman, A., Auciello, O., & Tokumoto, A. H. (1996). *Scanning force microscopy for the study of domain structure in ferroelectric thin films*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 14(2), 602-605. [103](#)
- [260] Murrell, M. P., Welland, M. E., O'Shea, S. J., Wong, T. M. H., Barnes, J. R., McKinnon, A. W., ... & Verhaverbeke, S. (1993). *Spatially resolved electrical measurements of SiO₂ gate oxides using atomic force microscopy*. Applied physics letters, 62(7), 786-788. [103](#)
- [261] Kremmer, S., Teichert, C., Pischler, E., Gold, H., Kuchar, F., & Schatzmayr, M. (2002). *Characterization of silicon gate oxides by conducting atomic force microscopy*. Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films, 33(2), 168-172.
- [262] Teichert, C., & Beinik, I. (2011). Conductive atomic-force microscopy investigation of nanostructures in microelectronics. In Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology 2 (pp. 691-721). Springer, Berlin, Heidelberg. [103](#)
- [263] Kremmer, S., Wurmbauer, H., Teichert, C., Tallarida, G., Spiga, S., Wiemer, C., & Fanciulli, M. (2005). Nanoscale morphological and electrical homogeneity of HfO₂ and ZrO₂ thin films studied by conducting atomic-force microscopy. Journal of applied physics, 97(7), 074315. [103](#)
- [264] Bierwagen, O., Geelhaar, L., Gay, X., Piešīņš, M., Riechert, H., Jobst, B., & Rucki, A. (2007). *Leakage currents at crystallites in Zr Al_x O_y thin films measured by conductive atomic-force microscopy*. Applied physics letters, 90(23), 232901.
- [265] Lanza, M., Porti, M., Nafria, M., Benstetter, G., Frammelsberger, W., Ranzinger, H., ... & Jaschke, G. (2007). *Influence of the manufacturing process on the electrical*

- properties of thin (<4 nm) hafnium based high-k stacks observed with CAFM.* Microelectronics Reliability, 47(9-11), 1424-1428.
- [266] Martin, D., Grube, M., Weber, W. M., Rüstig, J., Bierwagen, O., Geelhaar, L., & Riechert, H. (2009). *Local charge transport in nanoscale amorphous and crystalline regions of high-k (Zr 0 2) 0.8 (Al 2 O 3) 0.2 thin films.* Applied Physics Letters, 95(14), 142906. [103](#)
- [267] Tejedor, P., Díez-Merino, L., Beinik, I., & Teichert, C. (2009). *Conductive atomic force microscopy study of InAs growth kinetics on vicinal GaAs (110).* Applied Physics Letters, 95(12), 123103. [103](#)
- [268] Beinik, I., Galiana, B., Kratzer, M., Teichert, C., Rey-Stolle, I., Algora, C., & Tejedor, P. (2010). *Nanoscale electrical characterization of arrowhead defects in GaInP thin films grown on Ge.* Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, 28(4), C5G5-C5G10. [103](#)
- [269] Brauer, G., Anwand, W., Grambole, D., Egger, W., Sperr, P., Beinik, I., ... & Zviagin, S. (2009). *Characterization of ZnO nanostructures: A challenge to positron annihilation spectroscopy and other methods.* physica status solidi c, 6(11), 2556-2560. [103](#)
- [270] Schloffer, M., Teichert, C., Supancic, P., Andreev, A., Hou, Y., & Wang, Z. (2010). *Electrical characterization of ZnO multilayer varistors on the nanometre scale with conductive atomic force microscopy.* Journal of the European Ceramic Society, 30(7), 1761-1764. [103](#)
- [271] Eyben, P., Janssens, T., & Vandervorst, W. (2005). *Scanning spreading resistance microscopy (SSRM) 2d carrier profiling for ultra-shallow junction characterization in deep-submicron technologies.* Materials Science and Engineering: B, 124, 45-53. [103](#)
- [272] Beinik, I., Kratzer, M., Wachauer, A., Wang, L., Lechner, R. T., Teichert, C., ... & Hsu, X. Y. (2011). *Electrical properties of ZnO nanorods studied by conductive atomic force microscopy.* Journal of Applied Physics, 110(5), 052005. [104](#), [113](#), [115](#), [118](#)
- [273] Pérez-García, B., Zúñiga-Pérez, J., Muñoz-Sanjosé, V., Colchero, J., & Palacios-Lidón, E. (2007). *Formation and rupture of Schottky nanocontacts on ZnO nanocolumns.* Nano letters, 7(6), 1505-1511. [104](#), [113](#)

- [274] Sze, S. M. & Ng, K. K. (2007). *Physics of semiconductor devices*. John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey. [105](#), [116](#)
- [275] Reid, O. G., Munechika, K., & Ginger, D. S. (2008). *Space charge limited current measurements on conjugated polymer films using conductive atomic force microscopy*. Nano letters, 8(6), 1602-1609. [105](#)
- [276] Kremmer, S. (2003). *Applicability of conducting AFM for characterization and modification of thin silicon oxides*. Tesis Doctoral, Leoben, Austria. [107](#)
- [277] Fowler, R. H., & Nordheim, L. (1928). *Electron emission in intense electric fields*. Proc. R. Soc. Lond. A, 119(781), 173-181. [107](#)
- [278] Lenzlinger, M., & Snow, E. H. (1969). *Fowler-Nordheim tunneling into thermally grown SiO₂*. Journal of Applied physics, 40(1), 278-283. [107](#)
- [279] Zhang, H., Miller, E. J., & Yu, E. T. (2006). *Analysis of leakage current mechanisms in Schottky contacts to GaN and Al 0.25 Ga 0.75 N/ Ga N grown by molecular-beam epitaxy*. Journal of Applied Physics, 99(2), 023703. [108](#)
- [280] Krusemeyer, H. J. (1959). *Surface potential, field-effect mobility, and surface conductivity of ZnO crystals*. Physical Review, 114(3), 655. [113](#)
- [281] Sarid, D. (2007). *Exploring scanning probe microscopy with Mathematica*. John Wiley & Sons. [115](#)
- [282] Aranovich, J., Ortiz, A., & Bube, R. H. (1979). *Optical and electrical properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis for solar cell applications*. Journal of Vacuum Science and Technology, 16(4), 994-1003. [116](#)
- [283] Sberveglieri, G. (1995). *Recent developments in semiconducting thin-film gas sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical, 23(2-3), 103-109.
- [284] Pearton, S. J., Norton, D. P., Ip, K., Heo, Y. W., & Steiner, T. (2004). *Recent advances in processing of ZnO*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 22(3), 932-948.
- [285] Schmidt, O., Geis, A., Kiesel, P., Van de Walle, C. G., Johnson, N. M., Bakin, A., ... & Döhler, G. H. (2006). *Analysis of a conducting channel at the native zinc oxide surface*. Superlattices and Microstructures, 39(1-4), 8-16. [116](#)
- [286] Wang, X., Zhou, J., Song, J., Liu, J., Xu, N., & Wang, Z. L. (2006). *Piezoelectric field effect transistor and nanoforce sensor based on a single ZnO nanowire*. Nano letters, 6(12), 2768-772. [116](#)

- [287] Brillson, L. J. (2010). *Surfaces and interfaces of electronic materials (Vol. 7)*. John Wiley & Sons. [117](#)
- [288] Smit, G. D. J., Rogge, S., & Klapwijk, T. M. (2002). *Scaling of nano-Schottky-diodes*. Applied Physics Letters, 81(20), 3852-3854. [117](#)
- [289] Shao, Z., Wen, L., Wu, D., Zhang, X., Chang, S., & Qin, S. (2010). *Pt/ZnO Schottky nano-contact for piezoelectric nanogenerator*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 43(1), 173-175. [118](#)
- [290] Park, W. I., Yi, G. C., Kim, J. W., & Park, S. M. (2003). *Schottky nanocontacts on ZnO nanorod arrays*. Applied Physics Letters, 82(24), 4358-4360. [118](#)
- [291] Dong, Y., Fang, Z. Q., Look, D. C., Cantwell, G., Zhang, J., Song, J. J., & Brillson, L. J. (2008). *Zn-and O-face polarity effects at ZnO surfaces and metal interfaces*. Applied physics letters, 93(7), 072111. [118](#)
- [292] Allen, M. W., & Durbin, S. M. (2010). *Role of a universal branch-point energy at ZnO interfaces*. Physical Review B, 82(16), 165310. [118](#)
- [293] Grossner, U., Gabrielsen, S., Borseth, T. M., Grillenberger, J., Kuznetsov, A. Y., & Svensson, B. G. (2005, June). *Palladium Schottky barrier contacts to the (000 $\bar{1}$) and (10 $\bar{1}0$) face of hydrothermally grown n-ZnO*. In AIP Conference Proceedings (Vol. 772, No. 1, pp. 181-182). AIP. [118](#)
- [294] Sherriff, R. E., Reynolds, D. C., Look, D. C., Jogai, B., Hoelscher, J. E., Collins, T. C., ... & Harsch, W. C. (2000). *Photoluminescence measurements from the two polar faces of ZnO*. Journal of Applied Physics, 88(6), 3454-3457. [118](#)
- [295] Sasaki, H., Kato, H., Izumida, F., Endo, H., Maeda, K., Ikeda, M., ... & Kashiwaba, Y. (2006). *Photoluminescence properties of ZnO single crystals with polar and non-polar faces*. physica status solidi c, 3(4), 1034-1037. [118](#)
- [296] Lautenschlaeger, S., Sann, J., Volbers, N., Meyer, B. K., Hoffmann, A., Haboeck, U., & Wagner, M. R. (2008). *Asymmetry in the excitonic recombinations and impurity incorporation of the two polar faces of homoepitaxially grown ZnO films*. Physical Review B, 77(14), 144108. [118](#)
- [297] Oh, D. C., Kato, T., Goto, H., Park, S. H., Hanada, T., Yao, T., & Kim, J. J. (2008). *Comparative study of photoluminescences for Zn-polar and O-polar faces of single-crystalline ZnO bulks*. Applied Physics Letters, 93(24), 241907. [118](#)

- [298] Kremmer, S., Teichert, C., Pischler, E., Gold, H., Kuchar, F., & Schatzmayr, M. (2002). *Characterization of silicon gate oxides by conducting atomic force microscopy*. Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films, 33(2), 168-172. [119](#)
- [299] Kremmer, S., Wurmbauer, H., Teichert, C., Tallarida, G., Spiga, S., Wiemer, C., & Fanciulli, M. (2005). *Nanoscale morphological and electrical homogeneity of HfO₂ and ZrO₂ thin films studied by conducting atomic-force microscopy*. Journal of applied physics, 97(7), 074315. [119](#)
- [300] Tejedor, P., Díez-Merino, L., Beinik, I., & Teichert, C. (2009). *Conductive atomic force microscopy study of InAs growth kinetics on vicinal GaAs (110)*. Applied Physics Letters, 95(12), 123103. [119](#)
- [301] Zangwill, A. (1988). *Physics at surfaces*. Cambridge university press. [121](#)
- [302] Zhang, Z., & Yates Jr, J. T. (2012). *Band bending in semiconductors: chemical and physical consequences at surfaces and interfaces*. Chemical reviews, 112(10), 5520-5551. [xiv](#), [122](#)
- [303] Batzill, M. (2006). *Surface science studies of gas sensing materials: SnO₂*. Sensors, 6(10), 1345-1366. [123](#)
- [304] Soci, C., Zhang, A., Xiang, B., Dayeh, S. A., Aplin, D. P. R., Park, J., ... & Wang, D. (2007). *ZnO nanowire UV photodetectors with high internal gain*. Nano letters, 7(4), 1003-1009. [123](#)
- [305] Bao, J., Shalish, I., Su, Z., Gurwitz, R., Capasso, F., Wang, X., & Ren, Z. (2011). *Photoinduced oxygen release and persistent photoconductivity in ZnO nanowires*. Nanoscale research letters, 6(1), 404. [123](#)
- [306] Wang, D., Seo, H. W., Tin, C. C., Bozack, M. J., Williams, J. R., Park, M., ... & Tzeng, Y. H. (2006). *Effects of postgrowth annealing treatment on the photoluminescence of zinc oxide nanorods*. Journal of Applied Physics, 99(11), 113509. [123](#)
- [307] Wang, D., & Reynolds, N. (2012). *Photoluminescence of zinc oxide nanowires: the effect of surface band bending*. ISRN Condensed Matter Physics, 2012.
- [308] Yalishev, V. S., Kim, Y. S., Deng, X. L., Park, B. H., & Yuldashev, S. U. (2012). *Study of the photoluminescence emission line at 3.33 eV in ZnO films*. Journal of Applied Physics, 112(1), 013528. [123](#)

- [309] Rihon, N. (1981). *Band bending in field emission spectroscopy from the zinc oxide (0001) polar face*. *physica status solidi (a)*, 63(2), 617-624. [123](#)
- [310] Tay, Y. Y., Tan, T. T., Liang, M. H., Boey, F., & Li, S. (2010). *Specific defects, surface band bending and characteristic green emissions of ZnO*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(23), 6008-6013. [123](#)
- [311] Moormann, H., Kohl, D., & Heiland, G. (1979). *Work function and band bending on clean cleaved zinc oxide surfaces*. *Surface Science*, 80, 261-264. [123](#), [128](#)
- [312] McNeill, A. R., Hyndman, A. R., Reeves, R. J., Downard, A. J., & Allen, M. W. (2016). *Tuning the Band Bending and Controlling the Surface Reactivity at Polar and Nonpolar Surfaces of ZnO through Phosphonic Acid Binding*. *ACS applied materials & interfaces*, 8(45), 31392-31402. [123](#)
- [313] Lim, L. Y., Lany, S., Chang, Y. J., Rotenberg, E., Zunger, A., & Toney, M. F. (2012). *Angle-resolved photoemission and quasiparticle calculation of ZnO: The need for d band shift in oxide semiconductors*. *Physical Review B*, 86(23), 235113. [125](#), [128](#)
- [314] Girard, R. T., Tjernberg, O., Chiaia, G., Söderholm, S., Karlsson, U. O., Wigren, C., ... & Lindau, I. (1997). *Electronic structure of ZnO (0001) studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy*. *Surface Science*, 373(2-3), 409-417. [128](#)
- [315] Sawada, K., Shirotori, Y., Ozawa, K., Edamoto, K., & Nakatake, M. (2004). *Valence band structure of the ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface studied by angle-resolved photoemission spectroscopy*. *Applied surface science*, 237(1-4), 343-347. [125](#)
- [316] Garnica, M., Stradi, D., Barja, S., Calleja, F., Díaz, C., Alcam  , M., ... & Miranda, R. (2013). *Long-range magnetic order in a purely organic 2D layer adsorbed on epitaxial graphene*. *Nature Physics*, 9(6), 368. [125](#)
- [317] Ruano, G., Tosi, E., Sanchez, E., Abufager, P., Martiarena, M. L., Grizzi, O., & Zampieri, G. (2017). *Stages of Se adsorption on Au (111): A combined XPS, LEED, TOF-DRS, and DFT study*. *Surface Science*, 662, 113-122. [126](#)
- [318] Kobayashi, M., Song, G. S., Kataoka, T., Sakamoto, Y., Fujimori, A., Ohkochi, T., ... & Yamahara, H. (2009). *Experimental observation of bulk band dispersions in the oxide semiconductor ZnO using soft x-ray angle-resolved photoemission spectroscopy*. *Journal of Applied Physics*, 105(12), 122403. [128](#)
- [319] Jacobi, K., Zwicker, G., & Gutmann, A. (1984). *Work function, electron affinity and band bending of zinc oxide surfaces*. *Surface Science*, 141(1), 109-125. [128](#)

- [320] Mora-Fonz, D., Buckeridge, J., Logsdaile, A. J., Scanlon, D. O., Sokol, A. A., Woodley, S., & Catlow, C. R. A. (2015). *Morphological Features and Band Bending at Nonpolar Surfaces of ZnO*. The Journal of Physical Chemistry C, 119(21), 11598-11611. [128](#)
- [321] Yeh, J. J., & Lindau, I. (1985). *Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$* . Atomic data and nuclear data tables, 32(1), 1-155. [129](#)
- [322] Powell, C. J., & Jablonski A. (2010). *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database - Version 1.2*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. [xv](#), [129](#), [158](#), [159](#)
- [323] Schlesinger, R., Xu, Y., Hofmann, O. T., Winkler, S., Frisch, J., Niederhausen, J., ... & Scheffler, M. (2013). *Controlling the work function of ZnO and the energy-level alignment at the interface to organic semiconductors with a molecular electron acceptor*. Physical Review B, 87(15), 155311. [132](#)
- [324] Kumarappan, K. (2014). *Photoemission studies of in-situ and ex-situ surface cleaning and electronic properties of ZnO surfaces*. Tesis Doctoral, Dublin, Irlanda. [135](#)
- [325] Doniach, S., & Sunjic, M. (1970). *Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 3(2), 285. [147](#)
- [326] Shirley, D. A. (1972). *High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold*. Physical Review B, 5(12), 4709. [147](#)
- [327] Joyce, J. J., Del Giudice, M., & Weaver, J. H. (1989). *Quantitative analysis of synchrotron radiation photoemission core level data*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 49(1), 31-45. [147](#)
- [328] Atkinson, K. E. (2008). *An introduction to numerical analysis*. John Wiley & Sons. [147](#)

Producción Científica

C.1. Publicaciones originadas durante la realización de esta Tesis

1. *“Band bending in ZnO(0001) produced by adsorption of electropositive and electronegative elements”*. Tosi E., Comedi D. and Zampieri G. En redacción.
2. *“Improved UV photoluminescence in ZnO nanowires on graphite”*. Tosi E., Marin O., Tirado M., Zampieri G. and Comedi D. En redacción.
3. *“Suppression of the green emission, texturing, solute-atom segregation and increased electron-phonon coupling induced by Ni in sol-gel ZnNiO thin films”*. Marin O., Alastuey P., Tosi E., Orive J., Mosquera E., Suárez S., Comedi D. and Tirado M. Applied Surface Science, 456 (2018).
4. *“The shell effect on the room-temperature photoluminescence from ZnO/MgO core/shell nanowires: exciton-phonon coupling and strain”*. Vega N. C., Marin O., Tosi E., Grinblat G., Mosquera E., Moreno M. S., Tirado M. and Comedi D. Nanotechnology, Volume 28, Number 27 (2017).
5. *“Stages of Se adsorption on Au(111): a combined XPS, LEED, TOF-DRS, and DFT study”*. Ruano G., Tosi E., Sánchez E., Abufager P., Martiarena M. L., Grizzi O. and Zampieri G. Surface Science, Volume 662 (2017).
6. *“Glucose biosensor based on functionalized ZnO nanowire/graphite films dispersed on a Pt electrode”*. Gallay P., Tosi E., Madrid R., Tirado M. and Comedi D. Nanotechnology, Volume 27, Number 42 (2016).
7. *“Sulfur Adsorption on Au(111) and Ag(111): A comparative study with XPS, AES, TOF-DRS and LEED”*. Tosi E., Ruano G., Salazar Alarcón L., Martiarena M. L., Sánchez E., Grizzi O. and Zampieri G. Anales de la AFA, Vol 25, N°1 (2014).

C.2. Presentación de Trabajos en Congresos Nacionales e Internacionales

1. ***“Fotoluminiscencia UV mejorada en Nanohilos de ZnO sobre Grafito”***. Autor. 103^a Reunión de la Asociación Física Argentina, Buenos Aires, Argentina (2018).
2. ***“ZnO Nanowires on Graphite with Improved UV Photoluminescence”***. Autor. 11th International conference on Advanced Nano Materials ANM 2018, University of Aveiro, Aveiro, Portugal (2018).
3. ***“Nanohilos de ZnO sobre grafito con fotoluminiscencia UV mejorada”***. Autor. XVIII Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados Y-TEC NANO 2018, La Plata, Buenos Aires, Argentina (2018).
4. ***“Nanohilos de ZnO con fotoluminiscencia super eficiente”***. Autor. 102^a Reunión de la Asociación Física Argentina, La Plata, Buenos Aires, Argentina (2017).
5. ***“Nanohilos de ZnO con fotoluminiscencia super eficiente”***. Autor. XVII Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados NANO 2017, San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina (2017).
6. ***“Etapas en la adsorción de selenio sobre Au(111): estudio por XPS, LEED, TOF-DRS y DFT”***. Co-Autor. XVII Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados NANO 2017, San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina (2017).
7. ***“Propiedades Eléctricas y Morfológicas de Nanohilos de ZnO estudiadas por C-AFM”***. Autor. 101^a Reunión de la Asociación Física Argentina, San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina (2016).
8. ***“¿Por qué asusta tanto la Física en el Nivel Secundario?”***. Autor. XV Reunión Nacional y IV Encuentro Internacional de la Asociación Argentina de Ciencias del Comportamiento, San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina (2016).
9. ***“Emisión óptica y Dispositivos de Nanohilos de ZnO modificados superficialmente”***. Co-Autor. XVI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados NANO 2016, Buenos Aires, Argentina (2016).

10. ***“Propiedades eléctricas y morfológicas de nanohilos de ZnO estudiadas por C-AFM”***. Autor. XVI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados NANO 2016, Buenos Aires, Argentina (2016).
11. ***“Efecto del sustrato en la Fotoluminiscencia de Nanohilos de ZnO”***. Autor. VI Reunión Nacional de Sólidos, La Plata, Buenos Aires, Argentina (2015).
12. ***“Nanohilos de ZnO empleados en biosensor enzimático de glucosa de primera generación”***. Co-Autor. 100^a Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina, Villa de Merlo, San Luis, Argentina (2015).
13. ***“Espectroscopía de fotoelectrones en nanohilos de ZnO crecidos sobre sustratos carbonosos”***. Autor. 100^a Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina, Villa de Merlo, San Luis, Argentina (2015).
14. ***“Espectroscopía de fotoelectrones en nanohilos de ZnO crecidos sobre sustratos carbonosos”***. Autor. XV Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados NANO 2015, Rosario, Santa Fe, Argentina (2015).
15. ***“Nanoestructuras de ZnO sobre sustratos carbonosos”***. Autor. 99^a Reunión de la Asociación Física Argentina, Tandil, Buenos Aires, Argentina (2014).
16. ***“Study of the Adsorption and Desorption of Selenium on Au(111) with Ion Scattering, Low Energy Electron Diffraction and Electron Spectroscopies”***. Autor. 20th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions IISC-20, Wirrina Cove, South Australia, Australia (2014).
17. ***“Sulfur Adsorption on Au(111) and Ag(111): A comparative study with Ion Scattering, Low Energy Electron Diffraction and Electron Spectroscopies”***. Autor. 20th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions IISC-20, Wirrina Cove, South Australia, Australia (2014).

C.3. Estadía en Laboratorios Extranjeros

1. Capacitación en Nuevas Técnicas en Micro y Nanotecnología, en el Institute of Physics of the Academy of Sciences of the Czech Republic, Praga, República Checa. Beca otorgada por el Programa para el Fortalecimiento de la Competitividad de las PyMES y Creación de Empleo en Argentina de la plataforma NANOPYMES de la Unión Europea y el Ministerio de Ciencia y Tecnología de la Nación Argentina. Octubre-Noviembre 2015.

C.4. Distinciones y Premios

1. **Ganador del Premio al Mejor Póster del Congreso “XVIII Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados Y-TEC NANO 2018”**, por el trabajo “Nanohilos de ZnO sobre grafito con fotoluminiscencia UV mejorada”, La Plata, Buenos Aires, Argentina, Mayo 2018.
2. **Finalista del Concurso de Planes de Negocio con Base Tecnológica IB50K 2015, Quinta Edición**, con el proyecto “Desarrollo de Sensores de Glucosa”, San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina, 4 de Diciembre de 2015.

Agradecimientos

En primer lugar agradezco a mi director David Comedi, quien mucho antes que termine mi etapa de formación en el Instituto Balseiro ya me había abierto las puertas de su laboratorio, por sus enseñanzas tanto académicas como de la vida y la ética científica, por el apoyo y los consejos en el momento preciso.

A mi codirector Guillermo Zampieri, por sus enseñanzas y discusiones científicas antes y durante la etapa de doctorado, por permitirme seguir en colaboración con el Laboratorio de Física de Superficies del Instituto Balseiro y por darme un buen motivo para siempre querer volver a Bariloche.

A Mónica Tirado, mi “codirectora simbólica” que siempre estuvo ahí para discutir de Ciencia, para aconsejarme cuando más lo necesitaba y para hacerme sentir que las cosas siempre van a salir bien.

A los miembros de la Comisión de Seguimiento: Mónica Tirado y Andrea Rodríguez por el interés y la buena disposición.

Al CONICET y al Estado Argentino, por otorgarme la Beca Doctoral con la que pude llevar a cabo este trabajo.

A todo el Nanoproject: Miguel, Oscar, Vanessa, Nadia, Silvina, Omar, Patricio, Priscila y Ceci por hacer del lugar de trabajo un espacio increíble.

A todo el LAFISO: Manuel, Gabriela, Benja, Ceci Zapata, Carlos, Germán, Horacio, Chino, Nicolás, Silvia, Cristian, por los momentos compartidos día a día.

A mi mamá Perla y a mi papá Marcelo por haberme apoyado siempre en este nada fácil camino de hacer Ciencia en Argentina, por darme todo su amor incondicional y guiarme siempre con los valores de la honestidad y el trabajo duro.

A mis hermanos Marce, Mauri y Lea, sin quienes nunca me sentiría completo.

A mis padres Enrique y Marcela, y a mis hermanos Eve y Guille por siempre haberme hecho sentir parte de la familia y haberme apoyado todos estos años.

A Sofi y Oli, las mejores sobrinitas del universo, y a José y Anita por todo el cariño.

A Lucrelinda, mi persona favorita en este mundo, gracias por siempre darme fuerzas y ánimos, y por darme motivos para querer seguir creciendo.

A Bruno, con quien empezamos esta aventura de ser Físicos hace mucho tiempo.

A Krton, Omar y Pato con quienes salvamos al mundo en incontables situaciones.

A mis queridos amigos y amigas de la finura: Carlita, Roms, Paula, Maura, Inti,

Lucila, Darts, Goku y Pato por demostrar que los verdaderos amigos son realmente para siempre.

Y por último a todos los que luchan para sacar este país adelante.

A los que hablan y no callan, gracias
a los que quieren por lo que es y no por lo que vale, gracias
a los que lloran porque otros ríen y no ríen porque otros lloran, gracias
a los que van de frente y no por detrás, gracias
a los que sueñan y no duermen, gracias
a los que buscan problemas y no soluciones, gracias
a los que desordenan la vida y no se acomodan en ella, gracias
a los que se preguntan y no se responden, gracias
a los que cuestionan y no asienten, gracias
a los que me brindan seguridad con todas sus dudas, gracias
a los que creen en otra persona y no a otra persona, gracias
a los que creen en la búsqueda y no buscan a quien creerle, gracias
a los que creen en las causas y no en las causales, gracias
a los que creen en el sacrificio y no en sacrificar, gracias
a los que sospechan que no son libres, gracias
a los que saben que les falta algo y que ese algo no se compra, gracias
a los que resisten, a los que asisten, a los que dan pelea, gracias
gracias por no recetar el remedio antes de encontrar la enfermedad
y no inventar una infección para vendernos la cura
gracias por tratar de atacar los motivos y no las consecuencias
por enseñarnos que el saber no es inteligencia
y que un libro no es sapiencia elitista sino herramienta popular
gracias por interrogar e interrogarse y cuestionar la aglomeración de
voluntades promoviendo la acción colectiva
por demostrarnos que todos somos iguales en nuestras diferencias
sin mejores ni peores pero con muchos diferentes
que los opuestos se atraen y que los límites son barreras que nos bloquean
gracias por pelear contra los prejuicios que a todos nos aquejan
por reconocerlos y no negarlos
para verlos, para tratar de derribarlos.

